N° d'ordre
55

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

MENTION SCIENCES

Jean CRÉMOUX

Licencié ès Scienes
Ingénieur-Chimiste de l'Université de Toulouse

1re Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS CYANO-MÉTALLIQUES EN SOLUTION

2e Thèse : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues
le novembre 1946 devant la Commission d'examen

MM. G. BRUS..... *Président*
P. MONDAIN-MONVAL..) *Examinateurs*
A. ROUSSET .....)

TOULOUSE
IMPRIMERIE F. BOISSEAU
34, Rue du Taur, 34

1946

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

COMPOSÉS CYANO-MÉTALLIQUES EN SOLUTION

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	BRUS	*Chimie.*
Doyens honoraires	DUPONT	*Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.*
	CHAINE	*Anatomie comparée et embryogénie.*
	MERCIER	*Physique générale.*
	PICART	*Astronomie.*
Professeurs honoraires	BOUNHIOL	
	DAURE	
	DEVAUX	
	DUPONT	
	PICART	
	CHAINE	
	MERCIER	
	KASTLER	
Professeurs	DAGUIN	*Géologie et minéralogie.*
	MILLOUX	*Calcul infinitésimal et analyse supérieure.*
	DANGEARD	*Botanique.*
	GENEVOIS	*Physiologie végétale et chimie biologique.*
	CAU	*Physique expérimentale.*
	QUELET	*Chimie organique.*
	BRUS	*Chimie.*
	AVEL	*Anatomie comparée et embryogénie.*
	MONDAIN-MONVAL	*Chimie minérale et chimie physique.*
	ROUSSET	*Physique générale.*
	ROGER	*Mécanique rationnelle.*
	DUFRESNOY	*Mathématiques générales.*
	WEILL	*Professeur titulaire en surnombre.*
Professeur sans chaire	SERVANT	*Physique.*
Maîtres de conférences honoraires	ARRIVAUT	
	de PUYMALY	
Maîtres de conférences	PISOT	*Calcul des probabilités.*
	GAY	*Minéralogie.*
	BOUNHIOL	*Zoologie.*
	DAVID	*Botanique.*
Secrétaire	ARTIGUELONG.	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

N° d'ordre
55

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES-PHYSIQUES

PAR

Jean CRÉMOUX

Licencié ès Scienes
Ingénieur-Chimiste de l'Université de Toulouse

1re Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS CYANO-MÉTALLIQUES EN SOLUTION

2e Thèse : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues
le novembre 1946 devant la Commission d'examen

MM. G. BRUS..... *Président*
P. MONDAIN-MONVAL.. } *Examinateurs*
A. ROUSSET ..... }

TOULOUSE
IMPRIMERIE F. BOISSEAU
34, Rue du Taur, 34
—
1946

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

En témoignage de filiale affection.

A MON PÈRE

A M. PAUL MONDAIN-MONVAL

Professeur de Chimie Minérale et de Chimie-Physique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Hommage de reconnaissance.

Je suis heureux d'exprimer ici ma gratitude à mon Maître M. P. Mondain-Monval, *Professeur de Chimie Minérale et de Chimie physique*, à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour la direction qu'il a donnée à mes études, l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et les conseils dont il m'a honoré. Je remercie également M. A. Rousset, *Professeur de Physique*, à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour le bienveillant accueil qui m'a été réservé dans ses laboratoires. Enfin, j'adresse ma reconnaissance à M. le Doyen G. Brus, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider la Commission d'examen.

INTRODUCTION

L'acide cyanhydrique isolé pour la première fois par Scheele en 1782 est un liquide incolore à forte odeur d'amandes amères et qui, avec les métaux, donne des sels ou cyanures. Ces cyanures se présentent selon le cas, soit à l'état de sels simples tel que le cyanure de sodium, soit à l'état de sels composés dont le ferrocyanure d'ammonium est un exemple. Leur stabilité est extrêmement variable et dépend essentiellement du métal qui entre dans leur composition. Ainsi parmi les cyanures simples tandis que les cyanures alcalins et alcalino terreux sont facilement décomposés par les acides même très faibles comme l'acide carbonique, il en est d'autres beaucoup plus stables et qui résistent aux acides forts.

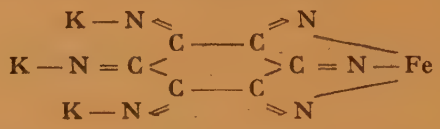
Ces cyanures métalliques possèdent la propriété de donner très facilement avec d'autres cyanures des composés d'addition. Ainsi le cyanure de nickel et le cyanure de potassium réagissent l'un sur l'autre pour donner du nickelocyanure de potassium :

$$Ni(CN)_2 + 2\ KCN = Ni(CN)_4K_2$$

La variété de ces composés d'addition est extrêmement grande et leur stabilité aussi diverse que dans le cas des cyanures simples. Toutefois leur obtention est aisée : soit par dissolution du sel simple dans un excès de cyanure alcalin, soit en traitant directement un sel métallique par un gros excès de cyanure de potassium. Dans la majorité des cas, leur préparation peut s'effectuer à froid avec un bon rendement, seuls

quelques-uns d'entre eux, comme le ferricyanure de potassium demandent une température plus élevée (environ 50° C.). Cependant si leur obtention est facile, la détermination de leur constitution, fréquemment malaisée, est beaucoup plus délicate. En effet, dans biens des cas, ce sont des composés instables, difficiles ou même impossibles à isoler. Toutefois certains ont été obtenus solides, ils se présentent alors bien cristallisés.

On a essayé aussi par des représentations schématiques de mettre en évidence leur constitution. Certains auteurs ont même admis qu'au sein de ces composés le cyanogène est sous forme cyclique. Ainsi Friedel a proposé pour le ferricyanure de potassium une formule analogue à celle du benzène :



Il se basait pour cela sur l'existence de polycyanures. De tels noyaux n'ont cependant jamais pu être isolés. D'ailleurs cette hypothèse cadre fort mal avec la réalité car elle n'explique pas pourquoi, dans le cas du ferricyanure de potassium, le fer ne précipite plus en présence de sulfocyanure alcalin alors que le potassium reste décelable par l'acide pircrique, son réactif analytique. Donc quoique soutenu par la moindre toxicité des cyanures complexes — des travaux biologiques ayant mis en évidence la perte de toxicité des produits naturels par cyclisation — ce mode de représentation est à rejeter en faveur de celui fourni par la théorie de Werner.

Les formules proposées par Werner sont en effet du type ionique et mettent en évidence les ions en solution. Les atomes ou radicaux ionisables demeurent à l'état libre, tandis que les atomes ou radicaux dissimulés sont directement liés à l'atome

métallique ou « central » lui-même dissimulé et forment avec lui un radical complexe. Le ferricyanure sera donc alors scindé en deux ions : K et $Fe(CN)_6$. La valence d'un ion complexe ainsi mis en évidence s'obtient très simplement en ajoutant, compte tenu de leurs signes, la valence de l'atome central à celle des radicaux qui l'entourent. Ainsi l'ion complexe ferricyanure $Fe(CN)_6$ aura la valence négative -3 ($Fe = +3$ et $CN = -1$). On désigne alors par coordinence le nombre de groupements (atomes, radicaux ou molécules) qui entourent l'atome central ; ainsi dans le ferricyanure le fer sera hexacoordiné. Dans un tel édifice le métal, atome central, sera caractérisé à la fois par sa valence et par sa coordinence. Ce sont deux nombres indépendants l'un de l'autre et qui demeurent constants. L'ion complexe peut alors se schématiser de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} CN & & CN \\ CN & Fe & CN \\ CN & & CN \end{pmatrix}^{\equiv}$$

La définition de l'ion complexe se déduit alors facilement. On le considère en effet, comme un radical possédant un ensemble de propriétés propres et pouvant de ce fait être comparé à un véritable élément. La conséquence logique et que le ferricyanure de potassium vient de mettre expérimentalement en évidence, c'est que dans un tel radical les éléments qui entrent dans sa constitution sont masqués à leurs réactifs caractéristiques d'analyse.

Cependant si certains composés d'addition obtenus par action du cyanure de potassium sur un sel métallique répondent totalement, comme les ferricyanures, à la définition de l'ion complexe, il y en a d'autres, beaucoup plus nombreux, qui ne s'accordent pas complètement avec l'idée théorique. En effet, on constate que dans le cadmiocyanure de potassium

l'ion cadmion n'est masqué uniquement qu'à une partie de ses réactifs analytiques et précipite notamment du sulfure de cadmium en présence d'acide sulfhydrique. Ceci est la conséquence de ce que le cadmiocyanure de potassium est un complexe imparfait.

En effet l'expérience démontre qu'il existe tous les échelons de stabilité parmi les complexes. Aussi a-t-on été amené à entreprendre l'étude des complexes imparfaits. La stabilité de leurs ions sera évidemment moins grande que dans le cas des complexes parfaits et il est facile de concevoir que le métal pourra rester décelable en partie seulement, par ses réactifs analytiques. Leur caractérisation devient aussi beaucoup plus délicate car un tel complexe n'aura pas nécessairement la même constitution à l'état solide et à l'état dissous. On constate fréquemment, par ailleurs, que la formule du complexe imparfait en solution n'est pas nécessairement la même que celle du composé solide que l'on peut isoler de cette solution. Ce fait explique pourquoi, selon le cas étudié, le mercuricyanure de potassium est considéré par certains auteurs comme un sel double et par d'autres comme un composé complexe. Les formules de Werner étant essentiellement ioniques, elles pourront s'appliquer très correctement aux complexes même imparfaits pourvu qu'ils soient en solution. Il suffit alors de tenir compte de ce que la coordinence ne possède plus son invariabilité, mais présente uniquement un certain maximum qu'elle ne peut dépasser pour un métal donné.

Or, si parmi les complexes cyano-métalliques il en est quelques-uns qui peuvent (comme le ferricyanure de potassium) se classer parmi les complexes parfaits, la grande majorité de ceux-ci sont réellement des complexes imparfaits. Pour mettre en évidence, le mieux possible leur constitution,

il sera nécessaire de pouvoir les étudier au sein même de leurs solutions. Dans la majorité des cas, seuls ont été caractérisés ceux qui se montrent assez stables, comme le nickelocyanure de potassium $Ni(CN)_4K_2$ pour être isolés à l'état solide. Seules quelques études fragmentaires ont été entreprises en solution. Rossi a ainsi mis en évidence (24) les ions $Ni(CN)_4^{=}$, $Co(CN)_6^{\equiv}$ et $Co(CN)_6^{\equiv}$; S. Glastone a effectué des mesures de potentiels cathodiques (5) (6), notamment pour les composés cyano-métalliques du zinc, du cadmium et du mercure(6) en solution et signale la formation de complexes hypothétiques pour lesquels ses courbes potentiométriques restent absolument muettes. L'étude de ces composés reste donc encore incomplète.

Etant en présence de complexes imparfaits il sera nécessaire de tenir compte du fait que fréquemment il existe un équilibre mobile entre l'ion complexe et ses constituants en solution. Parfois même, ce complexe ne pourra exister qu'en présence d'un grand excès de l'un quelconque de ses composants. Son domaine d'existence se manifeste alors uniquement dans des conditions définies. Devant cette difficulté il semble intéressant d'effectuer l'étude de ces corps en faisant appel à des méthodes purement physico-chimiques. Par voie physique on étudie fréquemment la marche d'une réaction chimique en ajoutant à une solution d'une substance déterminée des quantités croissantes de réactif et en mesurant après chaque addition la variation de la propriété physique choisie du mélange ainsi obtenu. On conçoit qu'il est alors possible de suivre par ce procédé la formation d'un complexe imparfait et d'établir sa constitution dans les conditions même de sa naissance.

Or, suivant les circonstances, telle ou telle propriété physique peut se révéler particulièrement avantageuse, soit par

la facilité des mesures, soit par la sensibilité de la méthode, spécialement en ce qui concerne la perception des étapes éventuelles d'une réaction. Il sera ainsi possible d'imaginer une quantité de méthodes différentes pour atteindre le même but. Toutefois ces méthodes diverses s'épaulent réciproquement mais ne font pas double emploi et chacune d'entre elles, prise isolément est insuffisante pour percevoir avec certitude les diverses étapes d'une réaction.

Il est possible d'envisager une telle méthode en ajoutant à une solution renfermée dans un calorimètre des quantités régulièrement croissantes d'un réactif et en déterminant après chaque addition, la quantité de chaleur mise en jeu par suite de la réaction. Si cette réaction s'effectue en plusieurs étapes (par exemple la formation d'un complexe cyanométallique) les étapes de cette formation pourront être schématisée par les équations suivantes :

$$NO_3Ag + KCN = AgCN + NO_3K + Q \text{ calories}$$
$$AgCN + KCN = Ag(CN)_2K + q \text{ calories}$$

Chacune de ces étapes se traduit par une évolution thermique différente qui lui est particulière. Si on construit alors une courbe représentative des quantités de chaleur dégagées en fonction de la proportion de cyanure de potassium ajoutée à une quantité déterminée de nitrate d'argent, on obtiendra deux branches de courbes qui se coupent à angle vif. Chaque point d'intersection correspondant à la fin d'une étape de réaction, la réaction suivante étant caractérisée par un nouvel effet thermique. Inversement l'apparition d'un point anguleux sur la courbe représentative des chaleurs de réaction accuse le passage d'une réaction à une autre différente. Une simplification importante a été introduite par Dutoit et Grobet (1) qui se contentent de porter en ordonnées les variations de températures du contenu du calorimètre. On n'effectue plus

à proprement parler de mesures calorimétriques. Toutefois la courbe des variations de température ainsi tracée présente plusieurs branches s'intercoupant en des points anguleux qui permettent de situer très exactement la fin d'une étape de réaction et le début de la suivante.

Une autre méthode aussi simple pourra être basée sur la mesure des potentiels. On considère comme formant une pile, en l'associant à des électrodes, la solution étudiée à laquelle on ajoute des quantités croissantes de réactif ; on mesure alors le potentiel de la cellule ainsi obtenue après chaque addition, effectuant de la sorte une titration électrométrique des réactions qui se produisent. Or si l'on ajoute une solution de cyanure alcalin, goutte à goutte, à une solution de nitrate d'argent, dans laquelle plongent deux électrodes, la force électromotrice varie très lentement si les ions argent (au commencement) ou les ions cyanogène (à la fin) existent en excès. Si les deux ions existent en concentration approximativement égale, un très médiocre excédent de l'un d'eux provoque une variation considérable de la force électromotrice de la pile ainsi constituée. Il est alors facile de déterminer la fin d'une réaction, telle que, dans l'exemple envisagé, la précipitation du cyanure d'argent. Ainsi à une variation rapide de la valeur de la force électromotrice correspond la fin d'une étape de réaction et le début d'une autre.

C'est par l'application de ces deux méthodes de mesures physico-chimiques que nous nous sommes proposés d'effectuer l'étude en solution de l'action du cyanure de potassium sur quelques sels métalliques. Une telle étude pourra permettre non seulement de mettre en évidence la formation en solution d'ions complexes mais aussi celle de cyanures simples qui, instables, n'ont pu être isolés jusqu'ici.

CHAPITRE I

APPAREILLAGE

Les appareils que l'on a utilisés au cours de cette étude sont de deux sortes : l'appareil calorimétrique d'une part et d'autre part l'appareil qui permet les mesures de potentiel. Chacun d'eux nécessite une description séparée.

APPAREILLAGE CALORIMETRIQUE

L'appareillage calorimétrique utilisé est avec quelques faibles modifications, similaire à celui préconisé par Dutoit et Grobet (1) et utilisé par MM. P. Mondain-Monval et R. Paris (2) dans leur *Etude des réactions en solution*.

Il comporte un vase Dewar maintenu par un système de petites cales dans une enceinte isolante ; on a utilisé à cet effet une cage en bois (fig. 1). La cage en bois comporte un viseur qui n'est autre qu'un trou pratiqué dans la paroi et muni d'une double vitre, viseur qui permet de suivre en cours d'opération l'évolution de la réaction étudiée. La partie supérieure de cette enceinte peut être fermée par un couvercle mobile. Le vase Dewar est lui-même obturé par un bouchon de liège percé de trois ou quatre trous suivant le cas et qui permettent : le premier de maintenir un thermomètre gradué soit au dixième soit au centième suivant les variations de température que l'on aura à noter ; le second d'introduire un agitateur terminé

par une partie hélicoïdale et mu mécaniquement, agitateur qui permet un contact intime entre le précipité formé et la partie liquide ; le troisième le passage de la pointe d'une burette graduée qui donne à chaque moment le contrôle de la quantité de réactif ajoutée ; le quatrième de livrer passage

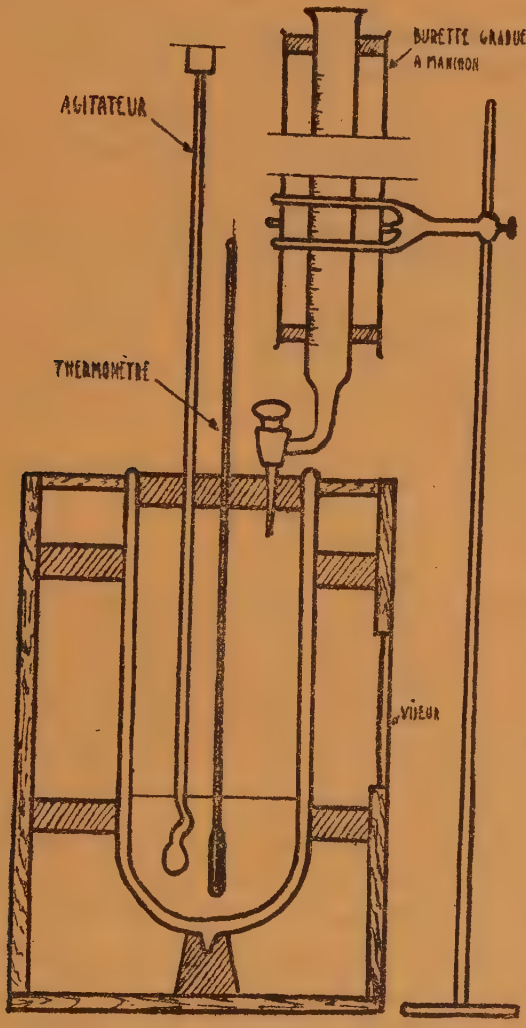


FIG. 1

à un tube barboteur par où, suivant les besoins de l'expérience, on pourra faire arriver un courant de gaz inerte.

On utilise une burette graduée de 50 cm^3 entourée d'un manchon de verre qui réalise une couche isolante d'air et stabilise la température à l'intérieur de la burette.

On notera ainsi les variations de température au cours d'une réaction déterminée, variations qui sont proportionnelles aux variations calorimétriques du système.

Etalonnage de l'appareil

Il va permettre de déterminer le bon fonctionnement de l'appareil, si, étant placé dans les mêmes conditions d'expérience on retrouve des résultats déjà établis. Pour cela on reprend l'étude faite par MM. P. Mondain-Monval et R. Paris sur la précipitation du ferrocyanure de potassium par l'acétate de plomb.

On a étudié la réaction de précipitation suivante :

$$Fe(CN)_6K_4 + 2\ (CH_3CO_2)_2Pb = Fe(CN)_6Pb_2 + 4\ CH_3CO_2K$$

On opère de la façon suivante. On met dans le Dewar 50 cc. d'une solution d'acétate de plomb qui titre 58,04 gr. par litre. On verse ensuite avec la burette graduée toutes les soixante secondes 2 cc. d'une solution de ferrocyanure de potassium qui titre 121 gr. par litre et on note après chaque addition la température observée. On devra constater, si on trace la courbe correspondante, en portant les températures en ordonnées et la quantité, en centimètres cubes, de liqueur ajoutée en abscisses, une brisure qui correspondra à la fin de la précipitation du ferrocyanure de plomb.

En effet, tant que nous précipiterons du ferrocyanure de plomb la réaction sera accompagnée d'une quantité de chaleur

Q (positive ou négative selon le cas ; positive dans le cas présent) quantité de chaleur qui correspondra à une variation de température T°. Cela se produira tant que l'addition de 2 cc. de ferrocyanure précipitera le sel de plomb. On aura donc ainsi une variation de température sensiblement linéaire. La précipitation terminée, l'addition de 2 cc. supplémentaires de ferrocyanure de potassium ne fournira plus Q calories, car la réaction de précipitation n'a plus lieu. mais q calories qui représentent la quantité de chaleur dégagée par la dilution du ferrocyanure de potassium (suivant le cas q pourra être positif, négatif ou nul) et cela correspondra à une variation de température t° linéaire elle aussi. Il en résulte évidemment que la fin de la précipitation doit correspondre à une brisure de la courbe et inversement qu'à toute brisure de la courbe correspondra la fin d'une réaction.

Connaissant le titre des solutions en présence et la marche de la réaction étudiée, il sera facile de voir si les résultats expérimentaux donnés par notre appareillage sont en accord avec ceux déjà établis. On pourra ainsi apprécier la limite de précision atteinte.

Voici les résultats expérimentaux obtenus avec l'étude de la précipitation du ferrocyanure de plomb.

T°	cc.	T°	cc.
12°72	0	13°52	16
12°83	2	13°60	18
12°94	4	13°67	20
13°05	6	13°70	22
13°15	8	13°68	24
13°25	10	13°65	26
13°35	12	13°62	28
13°44	14	13°59	30

On trace la courbe correspondante (fig. 2) sur laquelle l'on voit nettement que la brisure correspond parfaitement à la fin de la précipitation.

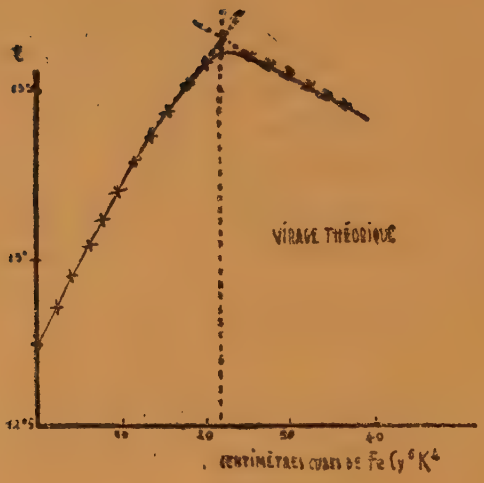


FIG. 2

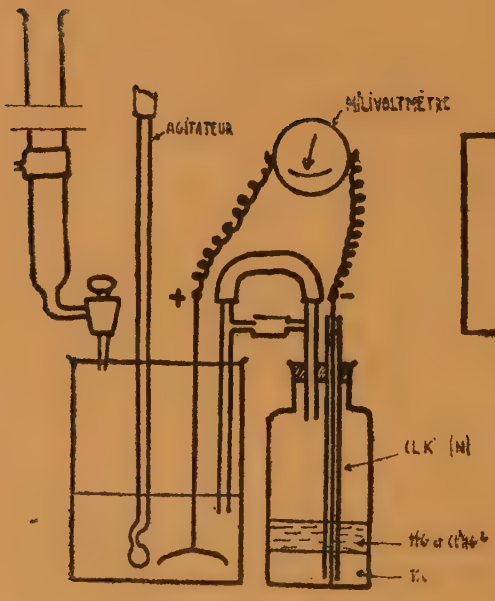


FIG. 3

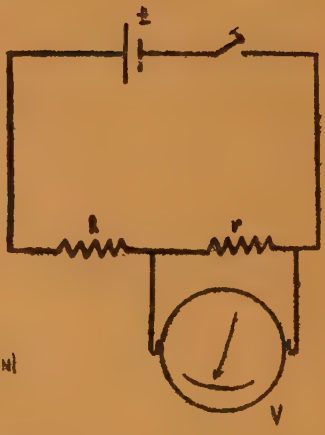


FIG. 4

APPAREILLAGE POUR LES MESURES DE POTENTIEL

L'élément essentiel est constitué par un millivoltmètre qui nous donne à chaque instant le potentiel de la réaction en cours. Les pôles de cet instrument sont reliés d'une part à une électrode en platine (la forme la plus pratique d'électrode étant celle en cloche) et d'autre part à une électrode normale au calomel, type Muller. Ces deux électrodes plongent dans un bécher contenant la solution d'étude. On ajoute à tout ceci pour terminer le montage de l'appareil un agitateur mécanique qui brasse notre solution et une burette graduée de 50 cc. qui permet d'introduire des quantités déterminées de la solution réagissante (fig. 3). Les solutions étudiées ayant des potentiels assez différents, on a été obligé pour bénéficier de toute la sensibilité du millivoltmètre, d'introduire dans son circuit des résistances variables.

Etalonnage de l'appareil

Tout d'abord, on a cherché à déterminer la valeur réelle des graduations du millivoltmètre. Pour cela on a utilisé une pile étalon E et l'on a formé un circuit composé en premier d'une résistance R puis en série sur ce circuit on a branché le montage en dérivation formé d'une part par le millivoltmètre à étalonner et d'autre part par la résistance r. Le circuit est fermé par un interrupteur (fig. 4). R est une résistance variable et r une résistance constante pour une série de mesures déterminées, E est la force électromotrice de la pile étalon qui est connue : E = 2,07 V. Si V est la valeur en volts correspondante à la division indiquée par le millivoltmètre

pour une valeur R de la résistance variable, on peut écrire :

$$V = \left(\frac{E}{R + r}\right) . r$$

Nous avons ainsi déterminé les tableaux de mesures suivants :

I. — Etalonnage du millivoltmètre sans aucune résistance auxiliaire. On prend r = 2 ohms.

R (en ohms)	Graduation correspondante en millivoltmètre
840	1, 1
520	1, 75
320	2, 9
200	4, 7
160	5, 95
140	6, 85
133	7, 25

II. — Etalonnage du millivoltmètre muni d'une résistance auxiliaire de 40.000 ohms. On prend r = 100 ohms.

R (en ohms)	Graduation correspondante en millivoltmètre
1.100	1.025
500	2, 15
200	4, 5
110	7, 25

III. — Etalonnage du millivoltmètre muni d'une résistance auxiliaire de 30.000 ohms. On prend r = 100 ohms.

R (en ohms)	Graduation correspondante en millivoltmètre
500	3, 3
200	6, 75

Il est alors aisé de calculer les valeurs en volts correspondantes aux divisions indiquées et de tracer des courbes en

portant les graduations du millivoltmètre en abscisses et les valeurs en volts correspondantes en ordonnées. On a ainsi

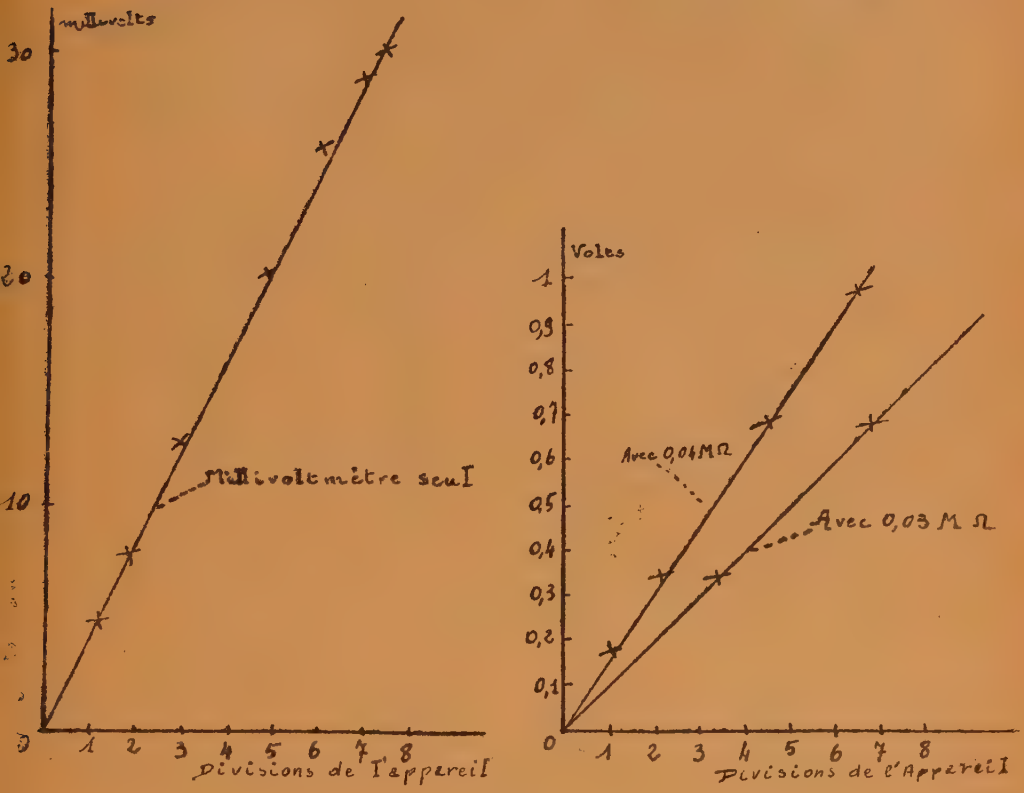


FIG. 5

des courbes (fig. 5) qui permettent d'avoir par simple lecture la valeur correspondante en volts d'une graduation quelconque du millivoltmètre.

Afin d'apprécier la précision obtenue par ce dispositif on effectuera ainsi qu'en calorimétrie la mesure d'une réaction connue et bien déterminée telle que la neutralisation d'un acide par une base avec un indicateur coloré comme témoin. On prend pour cela de l'acide sulfurique décinormal servant

à neutraliser de la soude de concentration analogue. L'indicateur coloré utilisé est l'hélianthine. La solution de soude titre 4,5 gr. par litre ce qui nous donne un point de virage théorique pour une addition de 28 cc. 125 de solution d'acide sulfurique. On verse dans une prise d'essai de 50 cc. de solution de soude l'acide sulfurique décinormal par portions de 2 cc. On a ainsi le tableau suivant et la courbe (fig. 6) :

Quantité de sol. d'ac. sulfur. (en cc.)	Graduation correspondante du millivoltmètre	Quantité de sol. d'ac. sulfur. (en cc.)	Graduation correspondante du millivoltmètre
0	7,1	22	7,1
2	7,1	24	7,1
4	7,1	26	7,1
6	7,1	28	6,2
8	7,1	30	— 6,2
10	7,1	32	— 7,3
12	7,1	34	— 7,3
14	7,1	36	— 7,3
16	7,1	38	— 7,3
18	7,1	40	— 7,3
20	7,1		

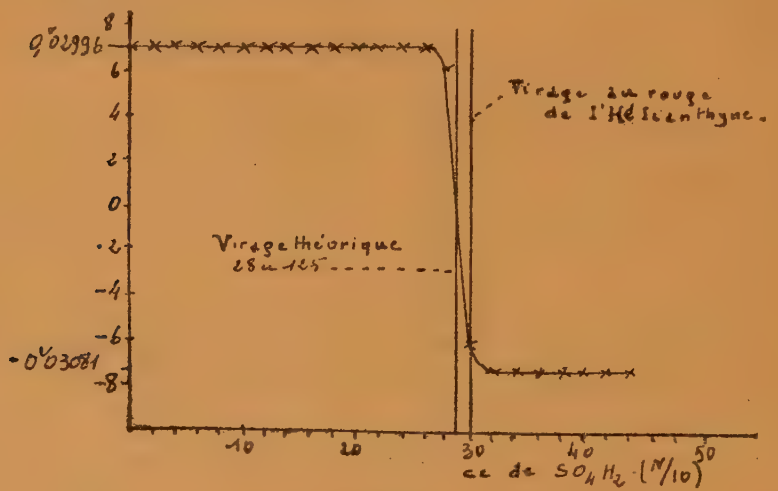


Fig. 6

Il est à remarquer que dans l'élément de pile ainsi constitué, le platine joue le rôle de pôle positif. Le virage au rouge de

l'hélianthine est observé pour l'addition de 30 cc. de solution d'acide sulfurique ; résultat normal, car le virage de cet indicateur s'effectue toujours avec léger retard. La valeur absolue correspondante des potentiels initiaux et finaux est ainsi :

pour la graduation 7, 1 de 0, 02996 V soit 0, 030 V
pour la graduation — 7, 3 de — 0, 03081 V

On peut se rendre compte du degré de précision obtenu par l'examen des résultats que nous venons d'exposer. Cette précision est très généralement largement suffisante pour les besoins de notre étude.

CHAPITRE II

FAMILLE DES METAUX PRECIEUX CUIVRE ET ARGENT

L'examen systématiqus des composés de cette famille a été entrepris par H. Basset et A.S. Corbet (3) dans « *une étude à propos de la règle des phases des cupro, argento, auro et thallo-cyanures de potassium* ». Dans cette étude ils indiquent les divers complexes qu'ils ont réussi à observer et à isoler dans les différents systèmes cyanure de potassium-cyanure métallique-eau. Les études calorimétriques et potentiométriques que nous avons entreprises nous ont amené à vérifier certains de ces résultats ; toutefois, si d'autres composés complexes sont demeurés inaccessibles à nos méthodes d'investigations, cela vient du fait que nous nous sommes placés dans des conditions opératoires différentes. On s'est proposé pour but de vérifier par une série de mesures calorimétriques d'une part et potentiométriques d'autre part, la composition des composés définis obtenus par addition d'une solution de cyanure de potassium à une solution d'un sel stable du métal étudié.

ETUDE DES COMPOSES DU CUIVRE

Le cuivre qui, suivant le cas, présente la monovalence ou la divalence, nous a obligé de considérer l'action du cyanure de potassium, dans ces deux cas.

A) Cuivre monovalent

On opère sur une solution de chlorure cuivreux. Il est nécessaire pour stabiliser ce sel en solution, d'opérer en milieu acide. Si l'on verse sans précautions particulières du cyanure de potassium dans une solution de sel cuivreux, on observe tout d'abord un précipité blanc, qui se dissout ensuite dans un excès de cyanure en donnant un liquide qui, d'incolore, évolue très rapidement vers une teinte jaune très marquée. Aussi, dans le but de stabiliser cette liqueur incolore, avons-nous essayé d'opérer en l'absence d'atmosphère oxydante. Pour cela on a utilisé le propane, carbure saturé, donc inerte, et plus dense que l'air d = 1,52 ce qui en rend la manipulation plus facile. Par mesure de sécurité, afin d'éviter toute cause possible d'oxydation, on opère sur des solutions faites avec de l'eau préalablement bouillie. On observe dans ces conditions la formation d'un précipité blanc qui se dissout dans un excès de cyanure de potassium en donnant une solution incolore. Afin d'essayer de déterminer la composition du précipité ainsi que celle du complexe en solution, nous avons entrepris l'étude calorimétrique et potentiométrique de ces phénomènes.

Etude calorimétrique

On prend 50 cc. de solution de chlorure cuivreux approximativement N/4 (9,17 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de Cu_2Cl_2N/4. Titre exact T = 0,27 N) que l'on place dans le Dewar. On a soin de faire barboter un courant continu de propane qui s'amasse au-dessus de la solution et forme ainsi une couche isolante. Par la burette graduée, on versera toutes les soixante secondes 2 cc. d'une solution de cyanure de po-

tassium approximativement 5 N/2 (13, 5 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CNK 5N/2. Titre exact T = 1,85 N) en ayant soin de bien agiter le mélange ainsi formé. Le cuivre a été dosé par gravimétrie à l'état de sulfure et le cyanure par la méthode volumétrique de Liebig. On note les températures observées après chaque addition et on obtient ainsi la courbe (fig. 7) et le tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	16°	22	19°9
2	16°8	24	20°1
4	17°6	26	20°2
6	18°3	28	20°25
8	18°5	30	20°2
10	18°7	32	20°1
12	18°9	34	20°
14	19°1	36	19°9
16	19°3	38	19°8
18	19°5	40	19°7
20	19°7		

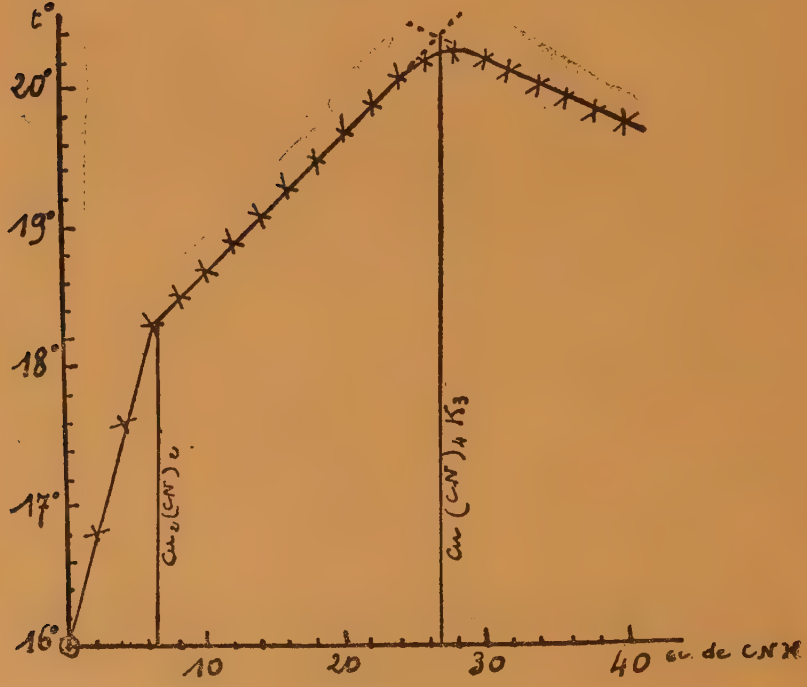


Fig. 7

Si nous effectuons les calculs correspondant aux abscisses des points anguleux de la courbe on trouve : pour le précité les proportions de 1 CNK et 1/2 Cu_2Cl_2 ce qui donne comme composition $Cu_2(CN)_2$; et pour le compléxe en solution incolore 4 CNK et 1/2 Cu_2Cl_2, ce qui permet de l'écrire $Cu(CN)_4K_3$. Ce complexe a été étudié par H. Basset et A. S. Corbet qui l'ont isolé anhydre sous forme de prismes incolores ainsi que son monohydrate qui se présente sous forme de longs rhomboèdres également incolores.

Toutefois, afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe, nous avons répété les essais en prenant une solution de chlorure cuivreux approximativement N/20 (On titre par la même méthode et trouve que 9,25 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de Cu_2Cl_2 N/20. Titre exact T = 0,054 N). Par la burette graduée on verse toutes les soixante secondes 2 cc. de CNK approximativement N/2 (On titre par la méthode de Liebig et trouve que 10,65 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CNK N/2. Titre exact : T = 0,46 N). On note les températures observées et l'on trace la courbe (fig. 8) d'après le tableau correspondant.

cc.	T°	cc.	T°
0	15°3	22	17°9
2	15°7	24	18°05
4	16°1	26	18°1
6	16°4	28	18°
8	16°6	30	17°9
10	16°8	32	17°8
12	17°	34	17°7
14	17°2	36	17°6
16	17°4	38	17°5
18	17°6	40	17°4
20	17°75		

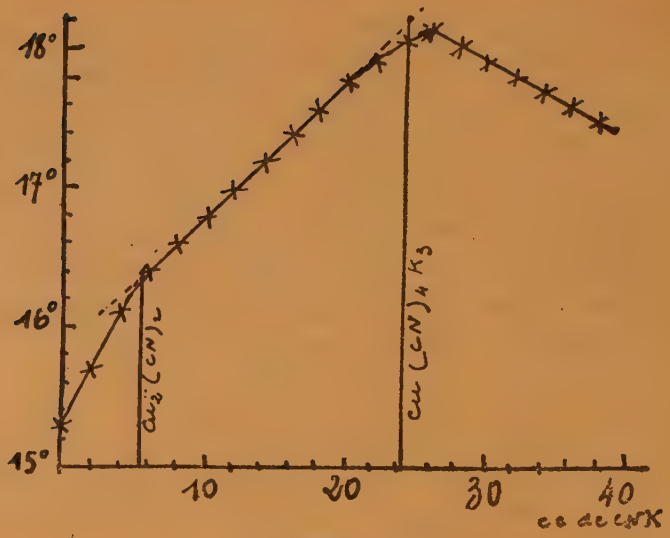


FIG. 8

Si comme précédemment, on fait les calculs pour les points anguleux de la courbe, on retrouve les mêmes proportions : la fin de la précipitation correspond à $Cu_2(CN)_2$ et la fin de la dissolution de ce précipité à $Cu(CN)_4K_3$ liqueur incolore.

Etude potentiométrique

Utilisant une voie différente, elle va permettre de confirmer nos résultats calorimétriques. On utilise les mêmes liqueurs titrées et comme précédemment, afin de s'assurer de la non influence de la concentration, on opérera avec des dilutions différentes. Toutes les courbes relatives aux diverses concentrations étant très approximativement semblables, on se bornera à citer seulement l'une d'entre elles. On place dans un bécher 50 cc. de solution de chlorure cuivreux approximativement N/4 (titre exact T = 0,271 N) où barbote un courant continu de propane. Par la burette graduée on verse par portions de 2 cc. une solution de cyanure de potassium appro-

ximativement 5 N/2 (titre exact T = 1,85 N). On observe les mêmes phénomènes, c'est-à-dire, en premier un abondant précipité blanc, qui se redissout dans un excès de cyanure de potassium et donne un liquide incolore. Afin de conserver toute la sensibilité du millivoltmètre, nous intercalons dans son circuit une résistance de 30.000 ohms. On note les potentiels dès que l'on observe la stabilisation de l'aiguille sur le cadran du millivoltmétre. On peut ainsi tracer la courbe (fig. 9) d'après le tableau suivant :

F cc.	V	cc.	V
0	0, 031	26	0, 261
2	0, 052	28	0, 17
4	0, 072	30	0, 1
6	0, 15	32	0, 02
8	0, 19	34	— 0, 02
10	0, 20	36	— 0, 04
12	0, 21	38	— 0, 05
14	0, 22	40	— 0, 05
16	0, 227	42	— 0, 05
18	0, 236	44	— 0, 05
20	0, 244	46	— 0, 05
22	0, 25	48	— 0, 05
24	0, 256	50	— 0, 05

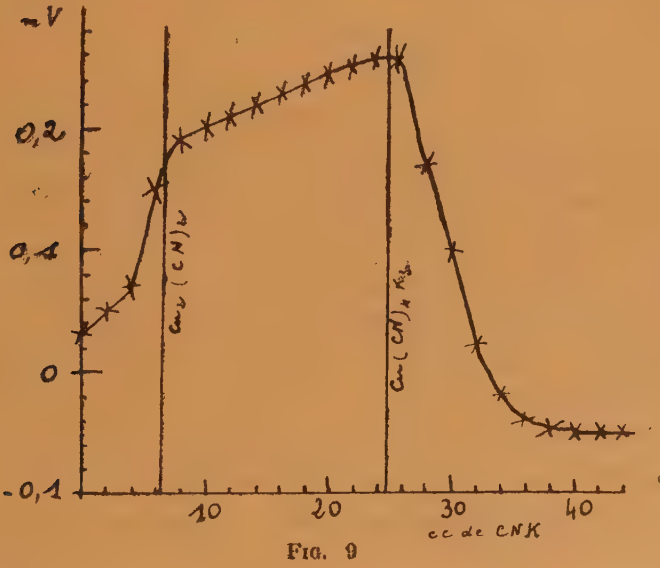


FIG. 9

On trouve, si nous calculons les proportions en présence aux sautes de potentiel : pour la fin de la précipitation I CNK et $\frac{1}{2}$ Cu_2Cl_2 ce qui nous donne comme composition $Cu_2(CN)_2$ et pour la fin de la dissolution 4 CNK et $\frac{1}{2}$ Cu_2Cl_2, ce qui permet d'admettre pour le sel complexe $Cu(CN)_4K_3$. Ceci a lieu quelle que soit la concentration des liqueurs réagissantes. Ce sont les résultats obtenus déjà par voie thermique.

On pourra ainsi décomposer ces phénomènes en deux réactions. Tout d'abord, la réaction de précipitation où le cuivre se trouve précipité en une pâte amorphe et blanche de cyanure cuivreux suivant la réaction :

$$\frac{1}{2}\ Cu_2Cl_2 + CNK = CIK + \frac{1}{2}\ Cu_2(CN)_2$$

En second lieu, on a la dissolution du précipité par un excès de cyanure alcalin et formation d'un complexe stable en liqueur incolore, suivant la réaction :

$$\frac{1}{2}\ Cu_2Cl_2 + 3\ CNK = Cu(CN)_4K_3$$

B) **Cuivre divalent**

On opère dans ce cas une solution de sulfate de cuivre qui est naturellement acide. On observe si l'on verse sans précautions du cyanure de potassium dans une telle solution de nombreux phènomènes. Tout d'abord, on note la formation d'un précipité verdâtre qui évolue au fur et à mesure de l'addition de cyanure de potassium vers une teinte jaune sale ; l'addition d'un excès de cyanure de potassium dissout alors le précipité ainsi formé en une liqueur vert-jaune pâle et si l'on continue l'addition de cyanure, on arrive alors à une liqueur jaune-marron, qui, au repos, se sépare en un liquide plus clair et un précipité noir. Toutes

les études quantitatives de ces phènomènes en présence de l'air par nos méthodes ont échoué et seule une étude en atmosphère de propane nous a donné des résultats satisfaisants. L'oxydation de l'air étant éliminée, si l'on prend soin d'opérer avec des solutions en eau bouillie sous atmosphère de propane, on peut alors contrôler quantitativement les phénomènes qui se trouvent ainsi sélectionnés. On constate tout d'abord la précipitation d'un sel jaune-verdâtre qui semble évoluer vers une teinte blanchâtre ; l'addition d'excès de cyanure de potassium dissout le précipité en une liqueur presque incolore et stable. Cette liqueur, si on l'abandonne à l'air, évolue lentement vers une teinte franchement jaune. Ainsi sous réserve d'opérer à l'abri de l'air on pourra appliquer à cette étude, nos mesures calorimétriques et potentiométriques.

Etude calorimétrique

On prend 50 cc. d'une solution de sulfate de cuivre approximativement N/4 (après dosage gravimétrique on a déterminé que 11,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de solution de sulfate de cuivre N/4. Titre exact T = 0,21 N) que l'on met dans le Dewar. On a soin de faire barboter un courant continu de propane qui s'amasse au-dessus de la solution et forme ainsi une couche isolante. Par la burette graduée, on verse alors toute les trente secondes 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (après dosage par la méthode de Liebig on a déterminé que 11,9 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. d'une solution de cyanure de potassium 5 N/2. Titre exact T = 2,1 N). Tout en brassant au moyen d'un agitateur mécanique, le mélange ainsi formé, on note les températures observées après chaque nouvelle addi-

tion de cyanure de potassium et l'on trace la courbe correspondante (fig. 10). On a le tableau suivant :

cc.	T°
0	17°3
2	18
4	18°8
6	19°6
8	20°2
10	20°9
12	21°4
14	21°5
16	21°6
18	21°7
20	21°75
22	21°4
24	21°
26	20°6
28	20°2
30	19°8
32	19°4
34	19°

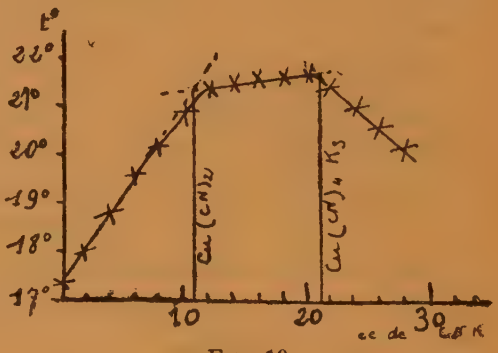


FIG. 10

Si nous effectuons les calculs correspondant aux abscisses des points anguleux on trouve pour le précipité les proportions I SO_4Cu et 2 CNK et pour le complexe en solution I SO_4Cu et 4 CNK. Le précipité admettrait donc la composition $Cu(CN)_2$. Or, ainsi que le signale P. Pascal (4) dans son *Traité de chimie minérale*, le cyanure de potassium donne en présence de sels cuivriques, un précipité jaune-verdâtre de cyanure cuivrique qui, instable, se transforme presque spontanément en cyanure cuivreux blanc. En effet, en observant notre système, nous avons déjà constaté que le précipité primitif jaune-verdâtre évoluait en fin de précipitation, vers une teinte blanchâtre, due à la réduction signalée à ce sujet. Cependant les calculs qui conduisent à trouver en fin de précipitation du cyanure cuivrique $Cu(CN)_2$ ne sont point erronés car, en fait, on a bien un précipité de cyanure cuivrique et sa réduction, réaction rapide, reste inaperçue de nos méthodes de mesures. Le complexe dissous qui répond au

rapport moléculaire I SO_4 Cu et 4 CNK aura la même composition que dans le cas des sels cuivreux, c'est-à-dire $Cu(CN)_4K_3$. En effet, le cyanure cuivrique instable s'est réduit en cyanure cuivreux qui, ainsi que nous venons de l'étudier, se dissout dans un excès de CNK en donnant un complexe $Cu(CN)_4K_3$, dont la composition satisfait les proportions en présence dans ce cas. Il est donc légitime de lui attribuer cette composition.

Et nous vérifions ici aussi la non influence de la concentration sur la fin de réaction en répétant ces expériences avec des solutions de concentrations différentes. Ainsi, on prendra 50 cc. d'une solution de SO_4 Cu approximativement N/20 (le titrage gravimétrique a permis de déterminer que 10,7 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de SO_4Cu N/20. Titre exact T = 0,046 N) et opérant comme précédemment on verse par la burette graduée,toute les trente secondes, 2 cc. d'une solution de CNK approximativement N/2 (après dosage par la méthode de Liebig on a déterminé que 11,8 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CNK N/2. Titre exact T = 0,42 N). On trace ainsi la courbe (fig. 11) qui correspond au tableau suivant :

cc.	T°
0	17°4
2	17°8
4	18°2
6	18°5
8	18°75
10	18°9
12	18°95
14	19°
16	19°05
18	19°1
20	19°
22	18°8
24	18°5
26	18°2
28	17°9
30	17°6

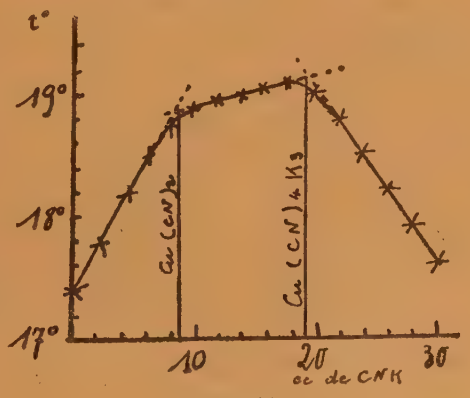


Fig. 11

Les calculs correspondants aux points anguleux de la courbe nous conduisent aux mêmes résultats que lorsque l'on avait opéré en solutions concentrées. Pour le précipité, on se trouve ainsi en présence de I SO_4Cu et de 2 CNK soit $Cu(CN)_2$, et pour le complexe en solution I SO_4Cu et 4 CNK que, comme précédemment, on interprètera par $Cu(CN)_4K_3$.

Etude potentiométrique

On opérera avec les mêmes concentrations qu'en calorimétrie et, pour les raisons que nous avons déjà expliquées nous obtiendrons un ensemble de courbes tout à fait similaires. On place 50 cc. de solution de sulfate de suivre dans un bécher où barbote un courant continu de propane puis par la burette graduée, on verse par portions de 2 cc. la solution de cyanure de potassium en ayant soin de bien malaxer le mélange à l'aide d'un agitateur mécanique. Ainsi qu'en calorimétrie on constate la formation d'un précipité vert-jaune qui évolue sensiblement vers le blanc, puis qui se dissout dans un excès de cyanure de potassium, en donnant naissance à un liquide presque incolore. On a ainsi la courbe (fig. 12) qui correspond au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 17	16	0, 19
2	0, 34	18	0, 18
4	0, 34	20	0, 07
6	0, 34	22	0
8	0, 34	24	— 0, 04
10	0, 335	26	— 0, 05
12	0, 26	28	— 0, 06
14	0, 20	30	— 0, 07

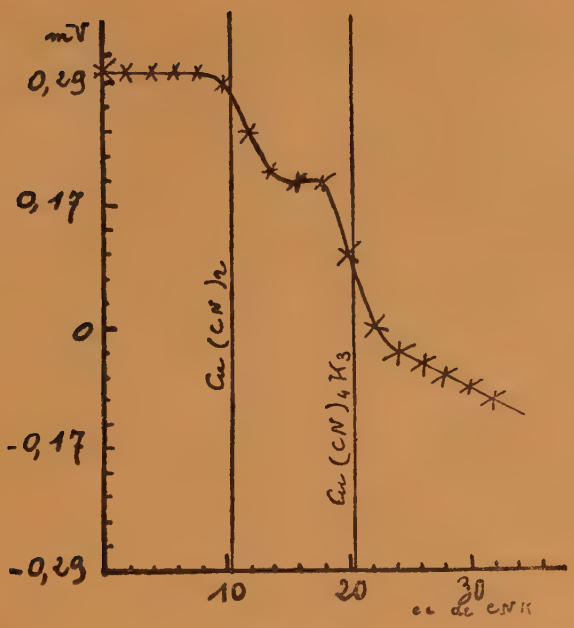


FIG. 12

Afin de conserver toute la sensibilité du millivoltmètre, nous avons placé dans son circuit une résistance de 40.000 ohms Les potentiels ont été notés dès la stabilisation de l'aiguille du millivoltmètre. Si nous convertissons par le calcul les résultats obtenus, on trouve, comme proportions en présence aux sautes de potentiels : en premier, pour la fin de la précipitation I SO_4Cu et 2 CNK, ce qui nous conduit à la composition $Cu(CN)_2$; ensuite, après la dissolution du précipité, I SO_4Cu et 4 CNK, ce qui permet d'écrire pour la composition du complexe $Cu(CN)_4K_3$. Ceci a lieu quelles que soient les concentrations des liqueurs réagissantes. Les résultats que l'on vient de citer concernent des solutions concentrées.

M. S. Glasstone (5) qui a fait une « étude de polarisation électrolytique des cyanures complexes du cuivre » donne des résultats quelque peu différents de ceux que nous avons

trouvés. Ses mesures sont basées sur la détermination du potentiel cathodique après chaque addition d'une portion fixe de cyanure alcalin. Il trace la courbe correspondante et d'une manière semblable à la nôtre interprête alors ses résultats. Nos procédés de mesure étant différents et surtout ayant opéré dans des conditions différentes — atmosphère de propane — il est évident que nos résultats pourront être discordants. Ceci a lieu dans le cas présent où M. S. Glasstone signale d'après son étude la présence en solution des ions complexes $Cu\ (CN)_2^-$ et $Cu\ (CN)_3^=$, qui n'ont pas été révélés par notre méthode d'investigation.

On pourra résumer nos résultats par les réactions suivantes. Tout d'abord a lieu la réaction où le cuivre se trouve précipité sous forme d'une pâte vert-jaune.

$$SO_4Cu + 2\ CNK = (CN)_2Cu + SO_4K_2$$

Cette réaction est suivie d'une autre rapide qui consiste en la transformation du cyanure cuivrique en cyanure cuivreux :

$$2\ (CN)_2Cu = (CN)_2Cu_2 + (CN)_2$$

Le cyanogène ainsi libéré ne se dégagera pratiquement pas, si l'on opère rapidement, les solutions restant à la température ambiante. Il entrera donc dans la composition du complexe et l'on pourra écrire la réaction de dissolution d'une façon analogue à celle du cyanure cuivreux

$$(CN)_2Cu_2 + 6\ KCN = 2\ Cu(CN)_4K_3$$

On remarque la grande similitude entre la précipitation du cyanure cuivrique et celle de l'iodure cuivrique : ce sont tous deux des composés instables qui se réduisent en sel cuivreux correspondant. Phénomène que l'on apprécie à l'œil dans le cas de l'iodure par la coloration brune que donne l'iode libéré à la solution primitive.

ETUDE DES COMPOSES DE L'ARGENT

L'argent ne se présentant en sels stables que sous une seule valence, notre étude se limitera à l'action du cyanure de potassium sur le nitrate d'argent. C'est-à-dire que, nous effectuerons à rebours la méthode volumétrique de dosage de Liebig.

On observe si l'on verse sans précautions particulières, une solution de cyanure de potassium dans une solution de nitrate d'argent, les phénomènes suivants : tout d'abord, la formation d'un précipité blanc qui flocule ; ensuite la dissolution de ce précipité, et en fin d'addition, une liqueur incolore très limpide. Ainsi sans avoir besoin d'opérer à l'abri de l'air, on pourra appliquer à cette étude nos méthodes de déterminations calorimétriques et potentiométriques.

Etude calorimétrique.

On prend 50 cc. d'une solution de nitrate d'argent rigoureusement N/10 que l'on place dans le dewar. Par la burette graduée, on verse alors toutes les soixante secondes, 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (on a déterminé que 10,65 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CN K N/2. Titre exact T = 0,47 N). Tout en brassant au moyen d'un agitateur mécanique, le mélange ainsi obtenu, on note les températures observées après chaque nouvelle addition et l'on trace la courbe correspondante (fig. 13), d'après le tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	14°1	16	16°24
2	14°5	18	16°3
4	14°86	20	16°38
6	15°3	22	16°42
8	15°64	24	16°41
10	15°94	26	16°4
12	16°1	28	16°39
14	16°17	30	16°38

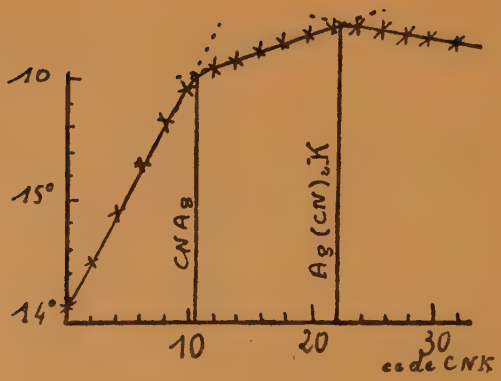


FIG. 13

Si nous effectuons les calculs correspondants aux abscisses des points anguleux de la courbe, on trouve pour le précipité les proportions : I CN K et I NO_3 Ag. ce qui conduit à exprimer sa composition par CNAg ; pour le complexe on se trouve en présence de I NO_3 Ag et de 2 CN K, ce qui conduit a écrire $Ag(CN)_2K$.

Ce complexe a été étudié par MM. H. Basset et A.S. Corbet qui l'ont isolé anhydre sous forme de cristaux incolores, se présentant au microscope sous l'aspect de plaques hexagonales.

Toutefois, afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe, nous avons répété les essais en prenant une solution de $NO_3AgN/2$ exacte et par la burette on verse toutes les soixantes secondes 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium, (telle que 11,2 ce équivalent à 10 cc. d'une solution de CN K 5N/2 Titre exact T = 2,23 N). On a ainsi la courbe (fig. 14) et le tableau correspondant :

cc.	T°	cc.	T°
0	21°9	16	29°5
2	23°4	18	29°3
4	24°9	20	29°1
6	26°4	22	28°87
8	27°9	24	28°5
10	29°2	26	28°1
12	29°7	28	27°7
14	29°9	30	27°3

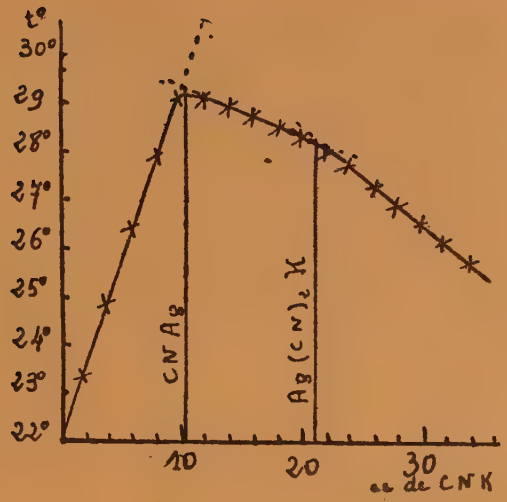


Fig. 14

Si, comme précédemment, on effectue les calculs pour les abscisses des points anguleux de la courbe, on retrouve les mêmes valeurs ; ainsi la fin de la précipitation correspond à CNAg et la fin de la dissolution de ce précipité à $Ag(CN)_2K$, liquide incolore.

Etude potentiométrique

On opère ainsi qu'en calorimétrie avec des ensembles ayant des concentrations différentes et pour les raisons que nous avons déjà développées, nous aurons une série de courbes tout à fait similaires. On place 50 cc. de solution de nitrate d'argent dans un bécher, et, par la burette graduée, on verse par portions de 2cc. la solution de cyanure de potassium en ayant soin de bien malaxer le mélange avec un agitateur mécanique. On observe tout d'abord, ainsi qu'en calorimétrie, un précipité blanc qui se dissout ensuite dans un excès de cyanure et donne une liqueur incolore. Afin de conserver

toute la sensibilité du millivoltmétre, nous plaçons dans son circuit une résistance de 40.000 ohms. On note le potentiel dès la stabilisation de l'aiguille et obtient ainsi la courbe (fig. 15) qui correspond au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 33	16	— 0, 24
2	0, 33	18	— 0, 24
4	0, 33	20	— 0, 24
6	0, 33	22	— 0, 24
8	0, 33	24	— 0, 21
10	0, 28	26	— 0, 21
12	0, 1	28	— 0, 21
14	— 0, 24	30	— 0, 21

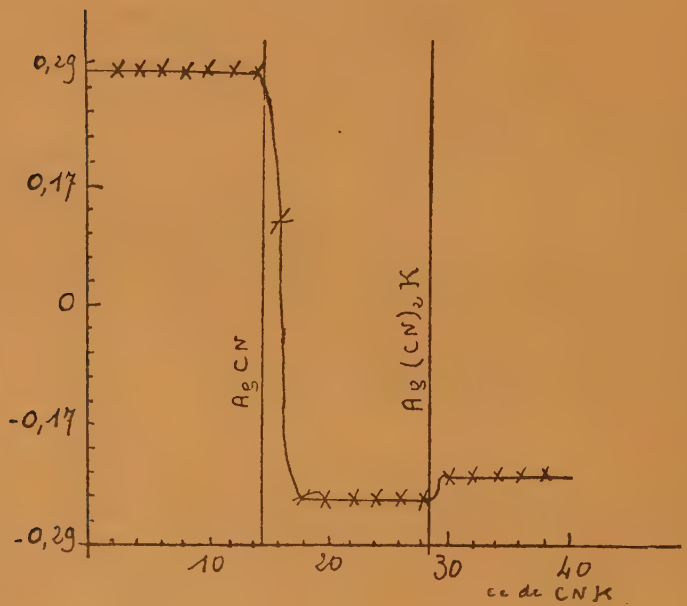


Fig. 15

On a utilisé une solution de nitrate d'argent rigoureusement N/2 ; la solution de cyanure de potassium est approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 14,08 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CNK 5N/2. Titre exact T = 1,775 N).

En traduisant ces résultats par le calcul on trouve comme proportions aux sautes de potentiel : pour la fin de la précipitation I CNK et I NO_3Ag ce qui donne pour composition du précipité AgCN ; pour la dissolution du précipité 2CNK et I NO_3Ag ce qui correspond à $Ag(CN)_2K$. Ceci a lieu quelle que soit la concentration des liqueurs réagissantes et confirme les résultats obtenus par voie thermique.

On pourra résumer ces résultats par les réactions suivantes. Tout d'abord a lieu la réaction de précipitation où flocule le cyanure d'argent :

$$NO_3Ag + CNK = CNAg + NO_3K$$

Ensuite a lieu la dissolution du précipité par un excès de cyanure alcalin avec formation d'un composé stable, en liqueur incolore, suivant la réaction :

$$CNAg + CNK = Ag(CN)_2K$$

Le complexe ainsi obtenu a été aussi la conclusion des travaux que M. S. Glasstone (6) a entrepris dans son « *Etude de polarisation électrolytique des cyanures complexes de l'argent* ». Ainsi que nous l'avons indiqué a propos du cuivre M. S. Glasstone a effectué une série de mesures de potentiels cathodiques et dans le cas présent, ayant opéré cet auteur et moi, en atmosphère libre, nous aboutissons à des conclusions identiques.

Le complexe ainsi caractérisé, argentocyanure de potassium est classé parmi les complexes stables, car l'argent se trouve bien masqué à ses réactifs habituels. Toutefois, le dosage volumétrique de Liebig, utilisant l'action du nitrate d'argent sur une solution de cyanure de potassium, on a tenté d'appliquer notre système de mesures à l'essai inverse de celui que nous avions effectué.

On verse toutes les soixantes secondes, 2 cc. d'une solution de nitrate d'argent rigoureusement N/2 dans 50 cc. d'une

solution de cyanure de potssium approximativement N/2. (On a déterminé que 10,65 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CNK N/2. Titre exact : T = 0,47 N) placée dans le vase dewar. On constate tout d'abord la dissolution immédiate du précipité qui forme le complexe car nous nous trouvons en présence d'un excès de cyanure ; puis la persistance du précipité, pour une quantité bien déterminée des réactifs en présence. On note les températures après chaque nouvelle addition de nitrate d'argent ce qui donne la courbe (fig. 16) et le tableau correspondant :

cc.	T°	cc.	T°
0	13°62	20	17°6
2	14°24	22	17°82
4	14°78	24	18°00
6	15°28	26	18°12
8	15°7	28	18°22
10	16°1	30	18°32
12	16°46	32	18°42
14	16°78	34	18°52
16	17°1	36	18°62
18	17°36	38	18°72

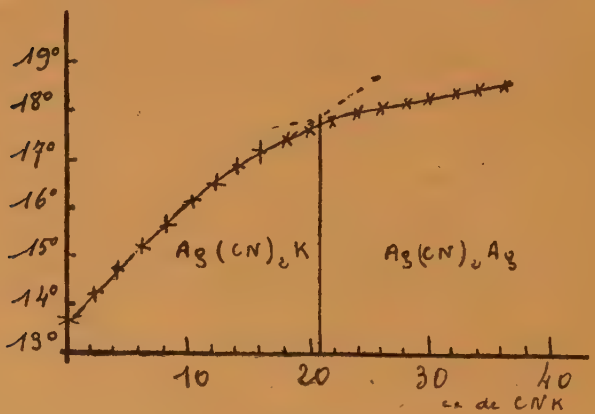


Fig. 16

Or, au premier abord, il semble anormal que l'on puisse précipiter le sel simple, à partir de la solution du complexe stable par la seule additionn d'un excès de nitrate d'argent.

Une explication logique de ce phénomène nous est donnée par M. F. Gallais (7) dans ses *Recherches spectrographiques sur la constitution des cyanures*. M. F. Gallais en vue de la différenciation des nitriles et des carbilamines, obtenus suivant le cas à partir du cyanure de potassium ou du cyanure d'argent, a étudié les spectres d'absorbtion dans l'ultra violet de quelques cyanures et notamment de celui d'argent. Il conclut de son étude que le cyanure d'argent devrait se représenter comme un complexe interne $Ag(CN)_2Ag$. Cette interprétation trouverait sa vérification dans le phènomène que nous venons de signaler. On aurait alors en premier lieu, par action du nitrate d'argent sur un excès de cyanure de potassium, formation du sel complexe $Ag(CN)_2K$, puis l'excès de cyanure de potassium étant totalement résorbé, l'addition de la moindre trace de nitrate d'argent précipite l'argento-cyanure d'argent qui s'écrira en accord avec les conclusions de M. F. Gallais : $Ag(CN)_2Ag$ et qui serait par conséquent peu ou pas soluble dans l'eau. Cette interprétation nous donne comme composition moléculaire du cyanure d'argent $(CN)_2Ag_2$; formule qui se rapproche complètement de celle que l'on donne pour exprimer la composition des sels cuivreux:

On serait ainsi amené à schématiser les diverses réactions du cyanure de potassium sur le nitrate d'argent de la façon suivante :

$$2\,NO_3Ag + 2\,CNK = (CN)_2Ag_2 + 2\,NO_3K$$

Interprétation qui correspond bien toujours au rapport moléculaire I/I pour la formation du précipité.

L'addition d'un excès de cyanure alcalin s'exprimera :

$$(CN)_2Ag_2 + 2\,CNK = 2\,Ag(CN)_2K$$

Ici aussi nous retrouvons bien le rapport moléculaire fourni par le calcul, c'est-à-dire 2/1.

On constate une grande analogie dans les résultats obtenus par l'action du cyanure sur les deux métaux étudiés de cette famille. Cette similitude apparaît encore plus marquée par l'interprétation des travaux de M. F. Gallais. Interprétation qui aboutir à des représentations tout à fait identiques pour le cyanure cuivreux et le cyanure d'argent. D'autre part, ainsi que le signalent MM. H. Basset et A.S. Corbet, seuls les corps de cette famille ainsi que le thallium donnent avec le cyanure de potassium des complexes où le métal possède la valence I. Nous l'avons vérifié, en effet, pour le cuivre et l'argent au cours de cette étude.

CHAPITRE III

FAMILLE DES METAUX DIVALENTS
ZINC, CADMIUM, MERCURE

Poursuivant ses études de polarisation électrolytique, M. S. Glasstone (8) a entrepris d'établir les courbes de titrage électrométrique des cyanures simples et complexes des métaux de cette famille. Ces travaux sont analogues à ceux qu'il a déjà effectués pour le cuivre et aussi pour l'argent. Il suit les variations de potentiel cathodique et utilise a cette fin comme cathode le métal étudié. Nos mesures potentiométrique étant faites dans des conditions différentes ne donneront pas obligatoirement des résultats identiques, mais seulement comparables. Ainsi, poursuivant le même but que M. S. Glasstone, nous nous sommes proposé de vérifier par une série de mesures calorimétriques et potentiométriques, la nature des combinaisons obtenues par addition d'une solution de cyanure de potassium à une solution d'un sel stable du métal étudié.

ETUDE DES COMPOSES DU ZINC

On opère dans l'atmosphère ambiante en se servant d'une solution de nitrate de zinc. Si nous versons dans cette solution du cyanure de potassium, on observe, tout d'abord la formation d'un précipité blanc assez abondant ; ensuite si l'on ajoute un excès de cyanure alcalin, la dissolution du précipité en une liqueur incolore. Pour préciser quantitativement ces phénomènes nous en avons entrepris l'étude calorimétrique et potentiométrique.

Etude calorimétrique

On place dans le dewar 50 cc. de solution de nitrate de zinc approximativement N/20 (on a déterminé que 11,3 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Zn$ N/20. Titre exact T = 0,044 N). On verse ensuite par la burette graduée, toutes les deux minutes, 2 cc. de solution de cyanure de potassium appriximativement N/2 (on a déterminé que 10,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CNK N/2. Titre exact T = 0,48N), et l'on a soin de bien agiter le mélange ainsi formé. Le zinc a été dosé par gravimétrie à l'état d'oxyde et le cyanure par la méthode de Liebig. On note les températures observées après chaque addition et obtient ainsi la courbe (fig. 17) et le tableau suivant :

cc.	T°
0	13°84
2	14
4	14°16
6	14°30
8	14°44
10	14°56
12	14°64
14	14°70
16	14°78
18	14°86
20	14°93
22	14°92
24	14°91
26	14°90
28	14°89
30	14°88

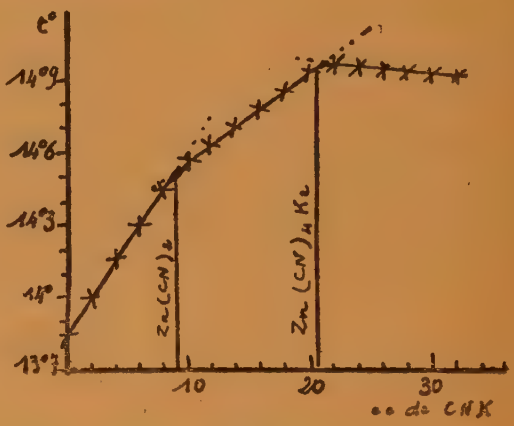


Fig. 17

Si nous effectuons les calculs correspondants aux abscisses des ponts anguleux de la courbe, on trouve, pour le précipité les proportions de : 2 KCN et I $(NO_3)_2Zn$ ce qui conduit à la composition $Zn(CN)_2$ et pour le complexe en solution incolore : 4 KCN et I $(NO_3)_2Zn$, ce qui permet de l'écrire $Zn(CN)_4K_2$. Le cyanure de zinc a été étudié par Joannis (9) qui le décrit

comme une poudre blanche amorphe insoluble dans l'eau ou cristallisée sous forme de prismes orthorhombiques. Le complexe, zincocyanure de potassium, a été obtenu par Berthelot (10) qui nous le décrit comme un complexe stable indécomposable à froid par H_2S et cristallisant en octaèdres réguliers.

Afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe, nous avons répété les essais avec des solutions de titres différents. On place ainsi dans le dewar 50 cc. d'une solution de nitrate de zinc approximativement N/4 (on a déterminé que 12,55 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Zn$ N/4. Titre exact T = 0,199 N). Par la burette graduée on verse toutes les deux minutes, 2 cc. de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 11,32 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN $5N/_2$. Titre exact T = 2,20 N). On brasse bien le mélange ainsi obtenu, puis on note les températures observées. On déduit alors la courbe (fig. 18) et le tableau suivant :

cc.	T°
0	14°34
2	15°06
4	15°70
6	16°32
8	16°88
10	17°18
12	17°38
14	17°56
16	17°70
18	17°86
20	17°84
22	17°74
24	17°64
26	17°54
28	17°44
30	17°34

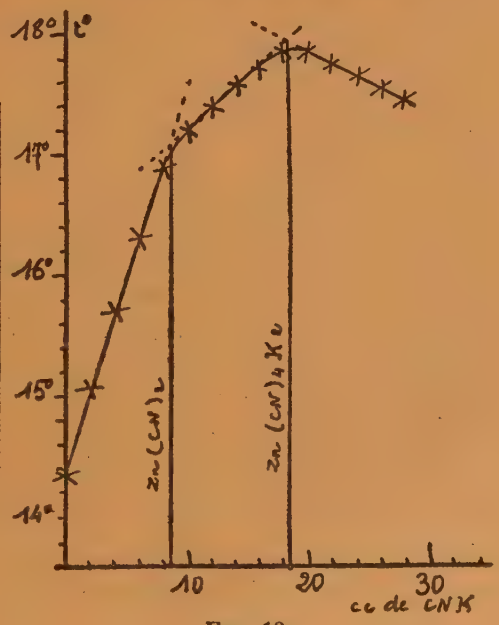


Fig. 18

Si comme précédemment, on effectue les calculs pour les points anguleux de la courbe, on retrouve les mêmes proportions : la fin de la précipitation correspond à $Zn(CN)_2$ et lafin de la dissolution de ce précipité à $Zn(CN)_4K_2$, liqueur incolore.

Etude potentiométrique.

On opère ici aussi avec des solutions de concentrations différentes et pour les raisons que nous avons déjà expliquées nous aurons un ensemble de courbes tout à fait comparables. On place dans un bécher 50 cc. de solution de nitratie de zinc approximativement N/4 (on a déterminé que 6,82 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NC_3)_2Zn$ N/4. Titre exact T = 0,37 N). Par la burette graduée on verse par portions de 2 cc. une solution de cyanure de potassium approximativement 5N/2 (on a déterminé que 14,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5N/2. Titre exact T = 1,71 N), en ayant soin au moyen d'un agitateur mécanique de bien malaxer le mélange ainsi formé. On observe ensuite, comme en calorimétrie, un précipité blanc qui se dissout ensuite dans un excès de cyanure alcalin en donnant une liqueur incolore. Dans ce cas nous utiliserons le millivoltmètre sans placer de résistance auxiliaire dans son circuit. On observe une certaine lenteur dans l'établissement des potentiels. ainsi qu'une forte polarisation de l'électrode de platine. On note la valeur du potentiel uniquement après la stabilisation de l'aiguille et obtient ainsi la courbe (fig. 19) correspondant au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 4	10	0, 4
2	0, 4	12	0, 4
4	0, 4	14	0, 4
6	0, 4	16	0, 4
8	0, 4	18	0, 4

cc.	V	cc.	V
20	0, 4	36	— 20, 8
22	0	38	— 19, 1
24	— 10, 4	40	— 17
26	— 20, 8	42	— 4, 6
28	— 20, 8	44	— 4, 6
30	— 20, 8	46	— 4, 6
32	— 20, 8	48	— 4, 6
34	— 20, 8	50	— 4, 6

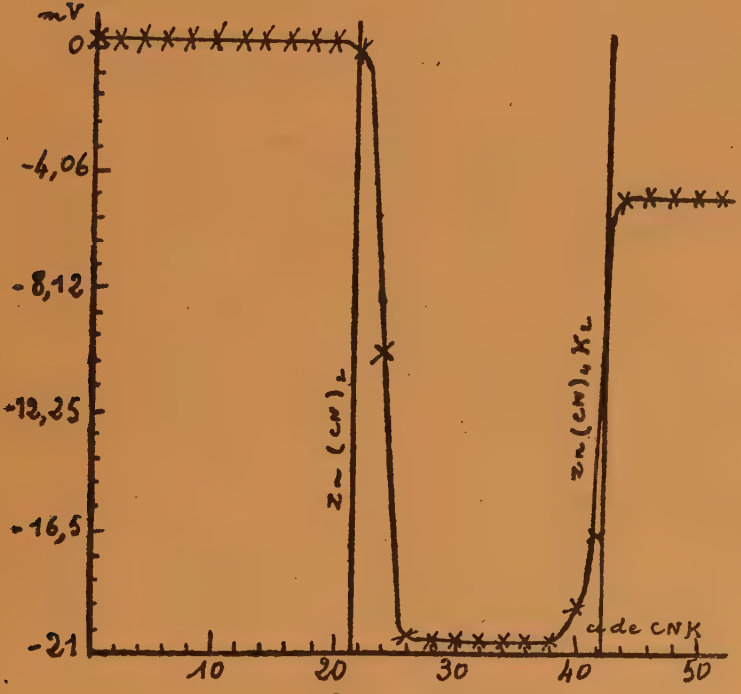


Fig. 19

Si nous traduisons ces résultats par le calcul, nous trouvons comme proportions aux sautes de potentiels : pour la fin de la précipitation 2 CNK et I $(NO_3)_2Zn$, ce qui correspond bien à $Zn(CN)_2$ et, pour la fin de dissolution, 4 KCN et I $(NO_3)_2Zn$ ce qui permet d'écrire $Zn(CN)_4K_2$. Nos résultats pour cette série de mesure sont concordants avec ceux de M.S. Glasstone qui signale, d'après ses courbes de titration électrométrique,

la présence d'ions $Zn(CN)_4^{=}$ en solution. Ils s'accordent également avec nos mesures thermiques.

On pourra résumer ces résultats par les réactions suivantes. Tout d'abord a lieu laprécipitation du cyanure simple :

$$(NO_3)_2Zn + 2\,CNK = Zn(CN)_2 + 2\,NO_3K$$

Ensuite a lieu la dissolution du précipité par un excès de cyanure alcalin avec formation d'un complexe stable en liqueur incolore :

$$Zn(CN)_2 + 2\,KCN = Zn(CN)_4K_2$$

ETUDE DES COMPOSES DU CADMIUM

Ainsi que pour le zinc on opèrera dans l'atmosphère ambiante. On constate alors, si nous versons dans une solution de nitrate de cadmium, du cyanure de potassium : tout d'abord un précipité blanc peu abondant, ensuite une très facile dissolution de ce précipité dans un excès de cyanure alcalin. On obtient en fin d'opération une liqueur incolore. Afin d'analyser d'une manière quantitative ce phénomène nous en avons entrepris l'étude calorimétrique et potentiométrique.

Etude calorimétrique

On place, dans le dewar, 50 cc. d'une solution de nitrate de cadmium approximativement N/20 (on a déterminé que 11,2 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Cd$ N/20. Titre exact T = 0,044 N). On verse ensuite par la burette graduée, toutes les 2 minutes, 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (on a déterminé que

10,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CNK N/2. Titre exact T = 0,48 N). On a soin de mélanger à l'aide de l'agitateur mécanique la mixture ainsi obtenue. Le cadmium a été dosé gravimétriquement à l'état d'oxyde et le cyanure par la méthode de Liebig. On note les températures observées après chaque nouvelle addition et obtient ainsi la courbe (fig. 20) et le tableau correspondant :

cc.	T°
0	14°76
2	14°96
4	15°16
6	15°36
8	15°52
10	15°66
12	15°78
14	15°86
16	15°96
18	16°04
20	16°08
22	16°07
24	16°06
26	16°04
28	16°02
30	16°

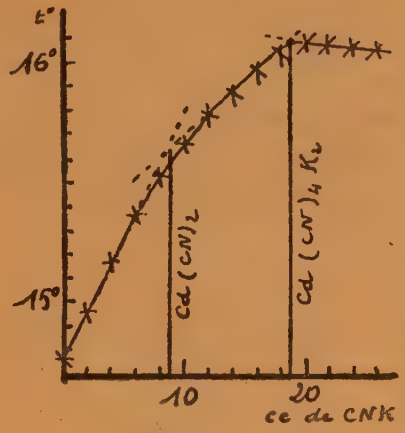


Fig. 20

Calculons les quantités de réactifs en présence aux points anguleux de la courbe. Nous trouvons ainsi : pour la fin de précipitation 2 KCN et I $(NO_3)_2Cd$, ce qui correspond à $Cd(CN)_2$; pour la fin de dissolution de ce précipité 4 KCN et I $(NO_3)_2Cd$, ce qui conduit à donner au complexe la composition $Cd(CN)_4K_2$. Le cyanure de cadmium a été étudié par Joannis (11) qui le décrit comme un corps blanc cristallin, légèrement soluble dans l'eau (environ 17 gr. par litre). Le complexe de cadmio-cyanure de potassium a été étudié uniquement en solution par M. S. Glasstone qui a déterminé sa présence par ses mesures de potentiels cathodiques.

Voulant vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe, les essais ont été

répétés avec des solutions de concentrations différentes. La solution que l'on place dans le dewar est alors constituée par du nitrate de cadmium approximativement N/4 (On a déterminé que 12,5 de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Cd$ N/4. Titre exact T = 0,2 N) On utilise une prise d'essai de 50 cc. et, par la burette graduée, on verse toutes les deux minutes 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement 5N/2 (on a déterminé que 11,32 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5N/2. Titre exact T = 2,20 N). On a soin, au moyen d'un agitateur mécanique de brasser intimement le mélange. On note ensuite les températures observées et on en déduit la courbe (fig. 21) correspondant au tableau suivant :

cc.	T°
0	15°18
2	15°78
4	16°34
6	16°80
8	17°22
10	17°60
12	17°96
14	18°20
16	18°40
18	18°52
20	18°46
22	18°38
24	18°28
26	18°18
28	18°08
30	17°98

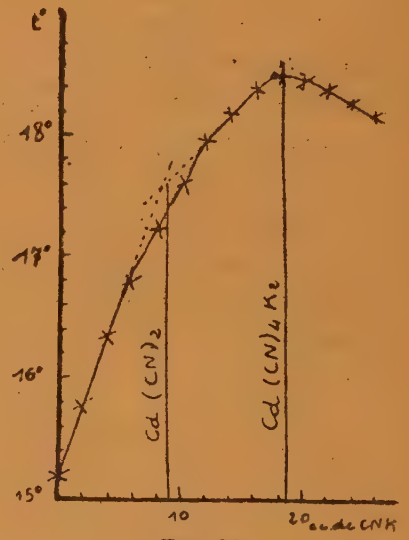


Fig. 21

Les calculs correspondants aux points anguleux de la courbe donnent des résultats identiques à ceux précédemment établis. La fin de la précipitation correspond à 2 KCN et I $(NO_3)_2Cd$ ce qui conduit à donner au précipité formé la composition

$Cd(CN)_2$. La fin de la redissolution a lieu pour 4 KCN et 1 $(NO_3)_2Cd$ et permet d'écrire pour le complexe : $Cd(CN)_4K_2$.

Etude potentiométrique

Pour les mêmes raisons qu'en calorimétrie, on utilise ici aussi des ensembles de solutions de concentrations différentes. Les résultats ainsi obtenus, pour les raisons déjà développées donnent un ensemble de courbes tout à fait similaires. On place dans un bécher 50 cc. d'une solution de nitrate de cadmium approximativement N/4 (on a déterminé que 13,25 cc. de notre solution équivalent à 10 cc.de $(NO_3)_2Cd$ N/4. Titre exact T = 0,19 N). Tout en malaxant au moyen d'un agitateur mécanique, on verse par la burette graduée, par portions de 2 cc.. une solution de cyanure de potassium aporoximativement 5 N/2 (on a déterminé que 14,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5 N/2. Titre exact T = 1,71 N). On observe au cours de l addition les mêmes phénomènes qu'en calorimétrie. Tout d'abord formation d'un précipité blanc peu abondant, qui, ensuite, se dissout rapidement dans un excès de cyanure alcalin. Pour user de toute la sensibilité du millivoltmètre, nous plaçons dans son circuit une résistance de 30.000 ohms. On note le potentiel dès la stabilisation de l'aiguille. On obtient ainsi la courbe (fig. 22) correspondante au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 09	16	— 0, 05
2	0, 09	18	— 0, 05
4	0, 08	20	— 0, 06
6	0, 07	22	— 0, 09
8	0, 06	24	— 0, 1
10	0, 04	26	— 0, 1
12	— 0, 05	28	— 0, 1
14	— 0, 05	30	— 0, 1

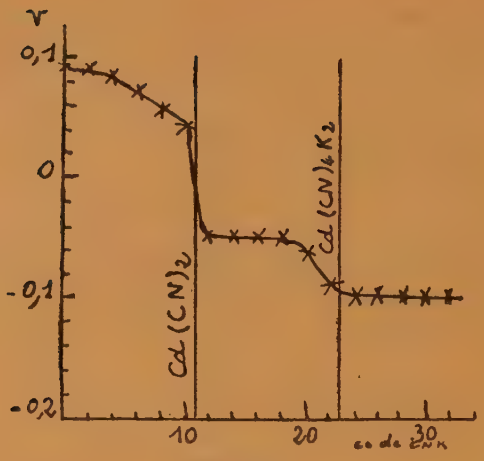


FIG. 22

Si nous traduisons ces résultats par le calcul, on trouve comme proportions aux sautes de potentiels ; pour la fin de la précipitation : 2 KCN et I $(NO_3)_2Cd$ ce qui conduit à considérer le précipité sous la forme Cd $(CN)_2$, pour la fin de la dissolution : 4 KCN et I $(NO_3)_2Cd$ ce qui, pour le complexe en solution, permet d'écrire $Cd(CN)_4K_2$. Nos résultats concordent en partie, dans ce cas, avec ceux de M. S. Glasstone qui nous signale d'après ses mesures d'une part, la présence en solution de $Cd(CN)_4^=$, et d'autre part, celle de $Cd(CN)_3^-$ complexe qui est resté totalement indécelable à notre ensemble de mesures.

On pourra résumer ces résultats par les schémas de réaction suivants. En premier lieu, on a la réaction de précipitation du cyanure simple :

$$2\,KCN + I\,(NO_3)_2Cd = (CN)_2Cd + 2\,NO_3K$$

Ensuite en présence d'un excès de cyanure alcalin ce précipité est dissout et en fin d'opération on se trouve en présence d'une liqueur parfaitement limpide. On pourra l'exprimer ainsi :

$$(CN)_2Cd + 2\,KCN = Cd(CN)_4K_2$$

ETUDE DES COMPOSES DU MERCURE

Ainsi que le cuivre, le mercure peut se présenter soit avec la valence I, soit avec la valence 2. On sera donc obligé de considérer l'un et l'autre cas.

A) Mercure monovalent

Il n'y a pas, à proprement parler, de cyanure mercureux et tous les essais que nous avons entrepris à ce sujet sont demeurés infructueux. En effet, si on traite une solution de nitrate mercureux par du cyanure de potassium, on observe uniquement la formation d'un précipité noir de mercure métallique et la suite de l'opération est tout à fait identique à l'étude entreprise sur les sels mercuriques.

L'explication de ces phénomènes nous est donnée par Richter (12) qui considère le cyanure mercureux comme instable et se décomposant presque instantanément en mercure métallique libre d'une part et cyanure mercurique d'autre part, suivant la réaction :

$$(CN)_2Hg_2 = (CN)_2Hg + Hg$$

Cette hypothèse semble plausible quoique le cyanure mercureux n'ait jamais pu être isolé. Toutefois, Peters (13) a réussi à préparer un composé stable d'addition du cyanure mercureux et de l'amoniac.

Ainsi l'étude des composés du mercure et du cyanure de potassium se trouve être uniquement cantonnée à l'étude des sels mercuriques.

B) Mercure divalent

Ainsi que pour les autres métaux de cette famille, on pourra sans inconvénient opérer en présence de l'air ambiant. Toutefois, nous serons obligés de nous servir d'une solution de nitrate mercurique car le cyanure de potassium en présence d'halogénure mercurique donne toute une série de complexes d'hallogéno-cyanures qui créeraient de nombreuses difficultés dans la recherche des mercuri-cyanure. Etant en présence du seul cyanure de métal lourd réellement soluble dans l'eau, si nous versons une solution de cyanure de potassium dans une solution de nitrate mercurique. il nous sera absolument impossible de déceler à l'œil le moindre précipité. Tout au long de l'opération, on demeurera en présence d'une liqueur incolore et parfairement limpide. Aussi afin de pouvoir préciser l'évolution de ces phénomènes, a-t-on entrepris l'étude calorimétrique et potentiométrique de ces réactions.

Etude calorimétrique.

On place dans le dewar 50 cc. d'une solution de nitrate mercurique approximativement N/20 (on a déterminé que 11,5 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Hg$ N/20. Titre exact T = 0,043 N). Par la burette graduée, on verse ensuite par portions de 2cc. une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (On a déterminé que 10,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N/2. Titre exact T = 0,48 N). On opère cette addition de réactif à intervalles réguliers de 2 minutes en ayant soin de bien malaxer l'ensemble ainsi formé, à l'aide d'un agitateur mécanique. Le mercure a été dosé gravimétriquement à l'état de sulfure et le cyanure par la méthode de Liebig. On note

les températures observées après l'addition de chaque nouvelle portion de cyanure absalin ce qui permet de tracer la courbe (fig. 23) correspondant au tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	14°3	16	15°88
2	14°66	18	15°92
4	15°	20	15°94
6	15°26	22	15°93
8	15°50	24	15°92
10	15°66	26	15°91
12	15°74	28	15°90
14	15°82	30	15°89

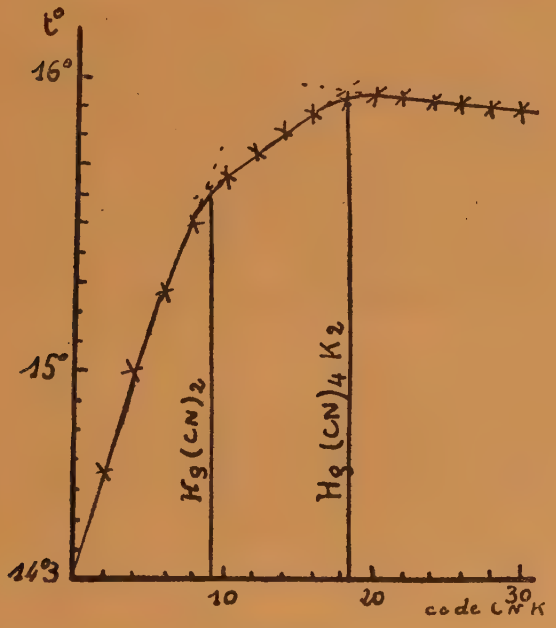


FIG. 23

Si nous calculons les quantités de réactif en présence aux points anguleux de la courbe, nous trouvons pour la première brisure : 2 KCN et I $(NO_3)_2Hg$ ce qui correspond à la présence en solution de $Hg(CN)_2$; et pour la seconde brisure : 4 KCN et I $(NO_3)_2Hg$, ce qui conduit au complexe de compo-

sition $Hg(CN)_4K_2$. La découverte du cyanure mercurique remonte à Scheele (14). A l'inverse des autres cyanures de métaux lourd, il est soluble dans l'eau, l'alcool et de nombreux autres liquides organiques. Brooke (15) et des Cloizeaux (16) le décrivent à l'état cristallin sous forme de prismes quadratiques incolores. Le complexe de mercuricyanure de potassium a été isolé par Clarke (17) sous l'aspect de cristaux octaèdriques réguliers transparents et inaltérables à l'air et M. S. Glasstone (8) a reconnu sa présence en solution au cours de ses mesures de potentiels cathodiques.

Afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe on a répété les essais avec des solutions de concentrations différentes. On place à cette fin dans le dewar 50 cc. d'une solution de nitrate mercurique approximativement N/8 (on a déterminé que 11,35 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Hg$ N/8. Titre exact T = 0,11 N). On verse par la burette graduée toutes les deux minutes 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/4 (on a déterminé que 10,5 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5N/4. Titre exact T = 1,19 N). On agite au moyen d'un appareillage mécanique la mixture ainsi obtenue et on note les températures observées après chaque nouvelle addition. On déduit ainsi la courbe (fig. 24) qui correspond au tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	15°6	16	18°30
2	16°24	18	18°28
4	16°88	20	18°18
6	17°40	22	18°08
8	17°94	24	17°98
10	18°16	26	17°88
12	18°21	28	17°79
14	18°26	30	17°68

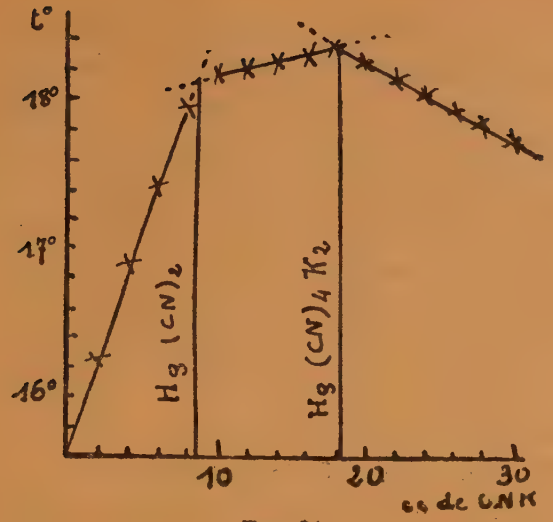


FIG. 24

Les résultats correspondants aux points anguleux de la courbe donnent des proportions identiques à celles déjà établies. La première brisure correspond à 2 KCN et I $(NO_3)_2Hg$ ce qui conduit à $Hg(CN)_2$; la deuxièms brisure correspond à 4 KCN et I $(NO_3)_2Hg$ c'est-à-dire au complexe de composition $Hg(CN)_4K_2$. Une étude anlaogue a été déjà réalisée par MM. P. Mondain-Monval et R. Paris (2) et ils aboutissent aux mêmes résultats. Ils ont utilisé une solution de chlorure mercurique. Pour eux aussi le complexe $Hg(CN)_3K$ signalé dans les travaux de Sherrill (18) et de M. S. Glasstone, est demeuré inaperçu.

Etude potentiométrique

Pour les mêmes motifs qu'en calorimétrie on utilisera des ensembles de solutions de concentrations différentes qui, pour les raisons déjà données, fournissent un ensemble de courbes tout à fait semblables. On place pour cela, dans un bécher 50 cc. d'une solution de nitrate mercurique approximativement N/8 (on a déterminé que 10,6 cc. de notre solu-

tion équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Hg$ H/8. Titre exact T = 0,118 N). On maintient le mélange homogène avec un agitateur mécanique, tandis que l'on ajoute par la burette graduée, 2 cc. par 2 cc. une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 14,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CN K 5N/2. Titre exact T = 1,71 N). On n'observe aucun changement apparent à l'œil nu lorsque l'on verse le cyanure alcalin dans la solution de sel mercurique. Toutefois le millivoltmètre indique par ses sautes de potentiels les réactions qui dans ce cas s'opèrent totalement en solution. On place dans le circuit du millivoltmètre, afin de conserver toute sa sensibilité, une résistance de 30.000 ohms. Le potentiel est noté dès la stabilisation de l'aiguille et nous obtenons ainsi la courbe (fig. 25) correspondant au tableau suivant :

cc.	V
0	0, 275
2	0, 24
4	0, 2
6	0, 15
8	— 0, 04
10	— 0, 05
12	— 0, 05
14	— 0, 05
16	— 0, 065
18	— 0, 1
20	— 0, 1
22	— 0, 1
24	— 0, 1
26	— 0, 1
28	— 0, 1
30	— 0, 1

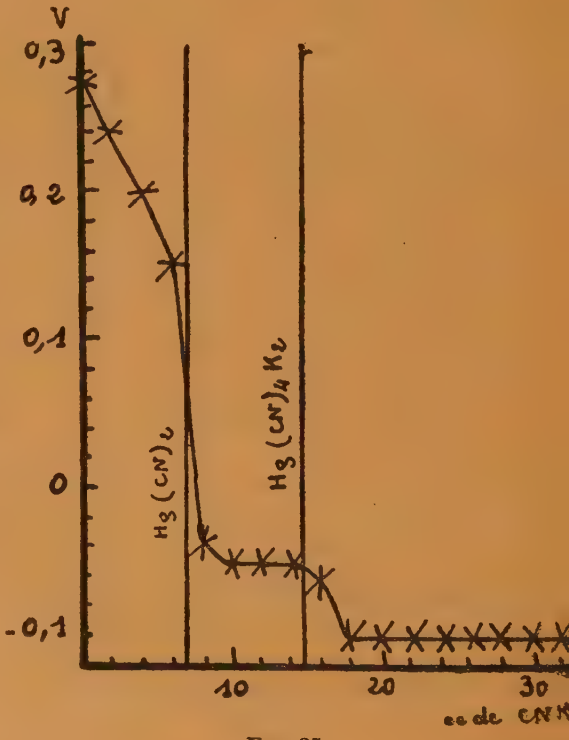


Fig. 25

Ces résultats conduisent aux proportions suivantes aux sautes de potentiels. Pour la première saute, on se trouve en présence de 2 KCN et de I $(NO_3)_2Hg$ ce qui nous conduit à considérer la présence de $Hg(CN)_2$ en solution. Pour la seconde saute, on constate la présence de 4 KCN et de I $(NO_3)_2Hg$ ce qui permet de croire à la formation du complexe $Hg(CN)_4K_2$.

Ainsi donc nos résultats demeurent concordants avec ceux de MM. P. Mondain-Monval et R. Paris (2), tandis que la présence de $Hg(CN)_3K$ citée par Sherrill (18) d'une part et par M. S. Glasstone (8) d'autre part, reste totalement indécelable par notre ensemble de mesures.

Au sein du mélange des solutions de nitrate mercurique et de cyanure de potassium, on peut concevoir les deux réactions suivantes. Tout d'abord formation du cyanure simple de mercure selon le schéma :

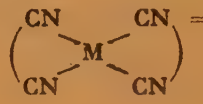
$$2\ KCN + I\ (NO_3)_2Hg = Hg(CN)_2 + 2\ NO_3K$$

Ensuite en présence d'un excès de cyanure alcalin le cyanure simple rentre à nouveau en combinaison et, en fin d'addition, nous nous trouvons en présence de la solution d'un complexe de mercuricyanure. On pourra ainsi schématiser cette seconde réaction :

$$Hg(CN)_2 + 2\ KCN = Hg(CN)_4K_2$$

On constate aisément une grande analogie dans les résultats obtenus par l'action du cyanure de potassium sur les métaux de cette famille. Tout d'abord une évolution croissante de la solubilité du cyanure simple ; solubilité qui augmente depuis le cyanure de zinc presque totalement insoluble en passant par le cyanure de cadmium (solubilité maximum 17 gr. par litre) pour arriver enfin au cyanure de mercure, seul cyanure de métal lourd réellement soluble dans l'eau. D'autre part, tous ces cyanures simples sont des composés divalents. On retrouve

encore plus marquée cette homogénéité de groupe, au sein des complexes. En effet, la composition de ces sels dont, par nos mesures, nous avons déterminé la présence en solution, présente, si nous appliquons à leur formule la théorie de Werner la même coordination 4. En effet, on pourra écrire pour chacun d'eux, si l'on représente par M le métal qui pourra être suivant le cas : le zinc, le cadmium ou le mercure :



La valence de l'ion complexe ainsi considéré est bien identique à celle donnée par les résultats expérimentaux. En effet, l'expérience nous conduit à le considérer comme un radical de valence négative 2. Or, toujours d'après la systématique de Werner, la valence des ions complexes s'obtient en ajoutant compte tenu de leur signe, la valence de l'atome central à celle des radicaux qui l'entourent. On a ici :

$$(M(CN)_4) =$$

où M a une valence positive égale à + 2 et chaque radical CN une valence négative égale à — 1 ; ce qui donne bien au total $[+ 2 + 4 (- 1)] = - 2$.

On remarque aussi que la stabilité de ces complexes diminue en allant de celui du zinc (le plus stable) à celui du mercure que l'on a même parfois considéré comme un sel double.

CHAPITRE IV

L'ALUMINIUM

Le seul renseignement que l'on trouve sur l'action du cyanure de potassium sur les sels d'aluminium se trouve contenu dans cette phrase : « le cyanure d'aluminium n'a jamais été isolé ». Toutes les hypothèses restent donc permises sur son existence réelle. On constate toutefois si l'on verse dans une solution de sulfate d'alumine, une solution de cyanure de potassium, la formation d'un précipité blanc gélatineux qui reste insoluble dans un excès de cyanure alcalin. Nous nous sommes efforcé par l'application de notre ensemble de mesures calorimétriques et potentiométriques de déterminer la composition du précipité ainsi obtenu.

Etude calorimétrique

On place dans le dewar 50 cc. d'une solution de sulfate d'aluminium approximativement N/6 (on a déterminé que 13,2 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(SO_4)_3Al_2$ N/6. Titre exact T = 0,128 N). Par la burette graduée on verse toutes les deux minutes 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 10,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5N/2. Titre exact T = 2,35 N). On brasse tout au long de l'opération avec un agitateur mécanique. L'aluminium a été dosé gravi-

métriquement à l'état d'alumine Al_2O_3 et le cyanure par la méthode de Liebig. On note les températures observées après chaque nouvelle addition et obtient ainsi la courbe (fig. 26) et le tableau correspondants :

cc.	T°
0	14°8
2	15°
4	15°2
6	15°4
8	15°58
10	15°56
12	15°54
14	15°52
16	15°50
18	15°48

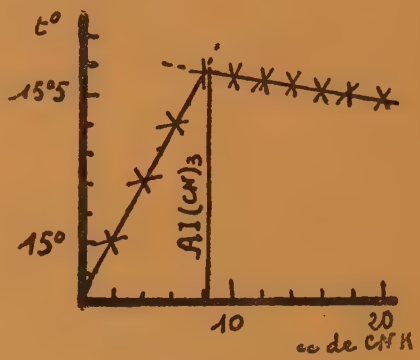


Fig. 26

On remarque uniquement une seule brisure sur notre graphique, brisure qui correspond bien à la fin de la précipitation. Si on évalue alors les proportions en présence on trouve $\frac{1}{2}$ $(SO_4)_3Al_2$ et 3 KCN. Il semble alors logique de conclure à la formation de $Al(CN)_3$.

Afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du précipité, on répète les essais avec des solutions de concentrations différentes. On place alors dans le dewar 50 cc. de sulfate d'alumine approximativement N/30 (on a déterminé que 12,25 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(SO_4)_3Al_2$ N/30. Titre exact T = 0, 028 N). Toutes les deux minutes tout en agitant le mélange on verse 2 cc. d'une solution de KCN approximativement N/2 (on a déterminé que 10,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N/2. Titre exact T = 0,48 N). On note les températures observées après chaque nouvelle addition et l'on déduit la courbe (fig. 27) qui correspond au tableau suivant :

cc.	T°
0	14°68
2	14°74
4	14°80
6	14°84
8	14°88
10	14°87
12	14°86
14	14°85
16	14°84
18	14°83

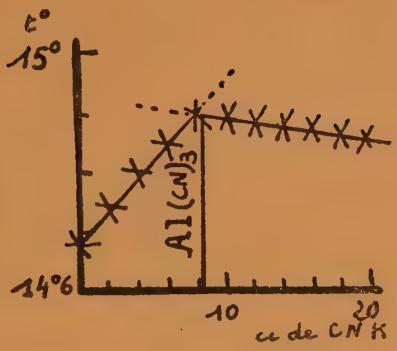


Fig. 27

Comme précédemment, on constate uniquement une seule brisure et les proportions correspondantes sont les mêmes, à savoir : $\frac{1}{2}$ $(SO_4)_3Al_2$ et 3 KCN ce qui, comme nous l'avons signalé, conduit logiquement à conclure à la présence de $Al(CN)_3$.

L'étude potentiométrique vient à son tour confirmer les résultats que nous venons d'obtenir.

Etude potentiométrique.

On utilise pour les mêmes raisons qu'en calorimétrie des ensembles de solutions de concentrations différentes qui, pour les motifs déjà exposés, fournissent un ensemble de courbes tout à fait similaires. On place dans un bécher, 50 cc. de sulfate d'alumine approximativement N/6 (on a déterminé que 12 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(SO_4)_3Al_2$ N/6. Titre exact 0,141 N). On ajoute alors par portions de 2 cc. à l'aide de la burette graduée, une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 14,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5 N/2. Titre exact T = 1,72 N). Le mélange est maintenu bien homogène pendant toute la durée de l'opération au moyen d'un agitateur mécanique. On place dans le circuit du millivoltmètre, afin d'utiliser toute sa sensibilité, une résistance de

30.000 ohms. On note ensuite le potentiel dès la stabilisation de l'aiguille on obtient ainsi la courbe (fig. 28) et le tableau correspondant :

cc.	V
0	0, 245
2	0, 245
4	0, 245
6	0, 24
8	0, 23
10	0, 21
12	0, 14
14	0, 13
16	0, 12
18	0, 11
20	0, 10
22	0, 09
24	0, 08
26	0, 07
28	0, 06

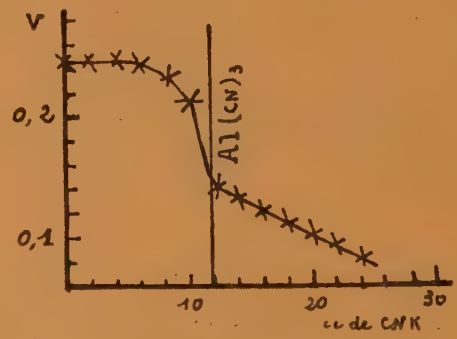


FIG. 28

Ces résultats conduisent aux mêmes proportions qu'en calorimétrie aux sautes de potentiel. Soit $\frac{1}{2}$ $(SO_4)_3Al_2$ et 3 KCN.

La conclusion logique de notre ensemble de mesures est la formation de cyanure d'aluminium $Al(CN)_3$. Toutefois il serait erroné d'espérer trouver ce cyanure par filtration du précipité ainsi obtenu. En effet, si nous avons pu mettre en évidence sa formation au cours de nos mesures, rien ne nous permet de conclure à sa stabilité et d'une manière tout à fait analogue à celle du cyanure cuivrique il peut se dissocier et donner de l'alumine par une réaction rapide sur l'eau qui échappe alors totalement à notre système de mesures. Cependant on pourra conclure que par action directe du cyanure de potassium sur un sel d'aluminium on obtient, au moins transitoirement, la formation du cyanure correspondant suivant le schéma de réaction :

$$\frac{1}{2}\ (SO_4)_3Al_2 + 3\ KCN = Al(CN)_3 + 3/2\ SO_4K_2$$

Réaction réelle mais dont le résultat final reste inéluctablement lié au domaine d'existence du cyanure d'aluminium ainsi formé.

CHAPITRE V

LE PLOMB

Les renseignements se rapportant au cyanure de plomb sont assez contradictoires et même certains auteurs ne croient pas à son existence réelle. Ainsi Joannis (9) ne réussit qu'à caractériser le sel basique correspondant. Aussi devant cette incertitude nous avons essayé de déceller son existence par nos mesures calorimétriques et potentiométriques. Ainsi que l'ont remarqué les plus anciens travaux entrepris sur cette question, si l'on traite une solution de nitrate de plomb par une solution de cyanure alcalin, on observe, tout d'abord, la formation d'un précipité blanc qui demeure totalement insoluble, par la suite, dans un excès de réactif.

Etude calorimétrique

On place dans le dewar 50 cc. d'une solution de nitrate de plomb approximativement N/4 (on a déterminé que 9,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Pb$ N/4. Titre exact T = 0,26 N). Par la burette graduée on verse ensuite, toutes les 2 minutes, 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (On a déterminé que 13,4 de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5 N/2. Titre exact T = 1,85 N). On brasse le tout à l'aide d'un agitateur mécanique. Le plomb a été dosé par gravimétrie à l'état d'oxyde et le cyanure par la méthode de Liebig. On note les

températures observées après chaque nouvelle addition. On déduit ainsi la courbe (fig. 29) et le tableau correspondant suivant :

cc.	T°
0	13°46
2	13°92
4	14°36
6	14°72
8	15°04
10	15°
12	14°84
14	14°70
16	14°66
18	14°62
20	14°60
22	14°58
24	14°56
26	14°54
28	14°52
30	14°50

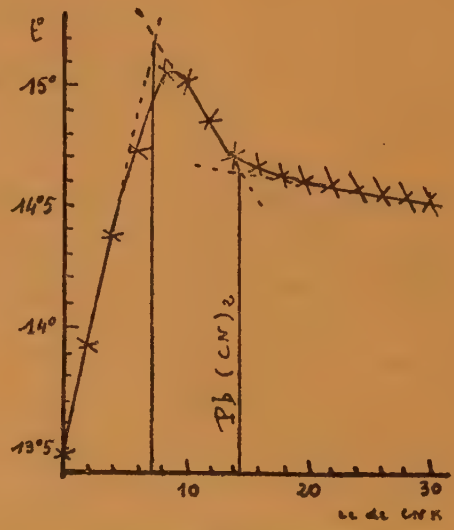


Fig. 29

On constate sur notre graphique deux brisures bien nettes quoique toute l'opération se poursuive au sein du mélange hétérogène formé par les solutions et un abondant précipité blanc. Si on évalue alors les proportions en présence on trouve : pour la première brisure 1 KCN et I $(NO_3)_2Pb$ et pour la seconde brisure 2 KCN et I $(NO_3)_2Pb$, ce qui ferait croire à la formation préliminaire de cyanure plombeux PbCN qui, en présence d'un excès de cyanure alcalin, se transformerait en cyanure plombique $Pb(CN)_2$.

Afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du précipité, on répète les essais avec des solutions de concentrations différentes. On place ainsi dans le dewar 50 cc. de solution de nitrate de plomb approximativement N/10 (on a déterminé que 10,8 cc. de notre

solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Pb$ N/10, Titre exact T = 0,09 N). Toutes les deux minutes, on verse par la burette graduée 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (on a déterminé que 10,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N/2. Titre exact T = 0,47 N). On brasse le mélange ainsi formé au moyen d'un agitateur mécanique. On note les températures observées après chaque nouvelle addition et obtient ainsi la corube (fig. 30) qui correspond au tableau suivant :

cc.	T°
0	14°16
2	14°34
4	14°52
6	14°68
8	14°82
10	14°90
12	14°88
14	14°86
16	14°84
18	14°82
20	14°80
22	14°79
24	14°785
26	14°78
28	14°775
30	14°77

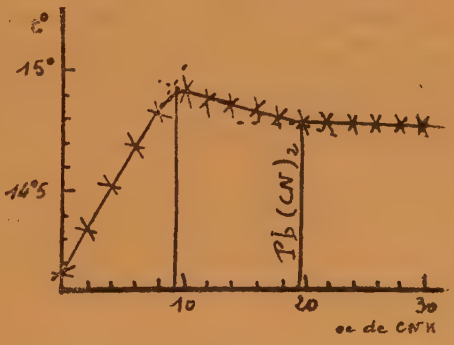


FIG. 30

Comme précédemment on constate deux brisures sur le graphique et les proportions en présence aux deux points anguleux sont analogues à celles précédemment établies. Première brisure I KCN et I $(NO_3)_2Pb$ et seconde brisure 2 KCN et I $(NO_3)_2Pb$.

La première anomalie de notre courbe semblerait en première apparence correspondre à la formation de cyanure plombeux PbCN. Or si on essaye de schématiser cette réaction avec les seules données que nous venons d'obtenir, on arrive à un résultat incomplet et en désaccord avec l'expérience. Le schéma théorique de réaction pour de telles proportions en présence conduit, en effet, à envisager la formation de

péroxyde d'azote, résultat que l'étude pratique ne vient d'ailleurs point confirmer. Il est donc peu probable, que ce point anguleux corresponde à ce composé. Le seul résultat qui s'explique logiquement correspond à la seconde brisure et nous donne les proportions nécessaires à l'obtention de $Pb(CN)_2$.

Etude potentiométrique

On utilise pour les mêmes raisons qu'en calorimétrie, des ensembles de solutions de concentrations différentes, qui pour les motifs exposés précédemment, fournissent un ensemble de courbes tout à fait similaires. On place dans un bécher, 50 cc. d'une solution de nitrate de plomb approximativement N/4 (on a déterminé que 10,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Pb$ N/4. Titre exact T = 0,24 N). On ajoute alors par portions de 2cc. à l'aide de la burette graduée une solution de cyanure de potassium approximativement 5N/2 (On a déterminé que 13 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5N/2. Titre exact T = 1,92 N). On maintient pendant toute l'opération l'ensemble. bien homogène à l'aide d'un agitateur mécanique. On place dans le circuit du millivoltmétre afin de conserver toute sa sensibilité une résistance de 30.000 ohms. On note le potentiel dès la stabilisation de l'aiguillle et on peut ainsi tracer la courbe (fig. 31) qui correspond au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 04	16	— 0, 04
2	0, 03	18	— 0, 04
4	0, 02	20	— 0, 04
6	0, 015	22	— 0, 04
8	0, 01	24	— 0, 04
10	0	26	— 0, 04
12	— 0, 04	28	— 0, 04
14	— 0, 04	30	— 0, 04

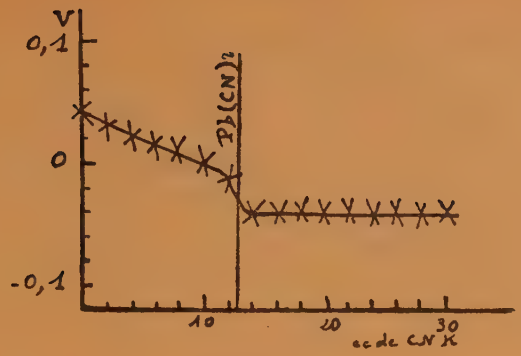


Fig. 31

On ne constate ici qu'une seule anomalie dans la courbe correspondante. Si nous évaluons les proportions en présence au point anguleux, on remarque 2 KCN et I $(NO_3)_2Pb$, ce qui donne le composè $Pb(CN)_2$ déjà signalé par nos mesures calorimétriques. On remarque donc une différence entre les résultats de nos systèmes de mesures. Cette divergence n'a rien de particulièrement surprenant et reste uniquement fonction de la sensibilité de la méthode de recherche par rapport à une réaction donnée.

Toutefois dans le cas présent les mesures calorimétriques qui font preuve d'une plus grande sensibilité ne nous procurent pas de résultat supplémentaire. En effet, les proportions en présence pour la première anomalie calorimétrique, ainsi que nous l'avons expliqué, ne nous donnent pas de résultat possible aussi il semble logique d'attribuer sa cause à une action extérieure ou intérieure parasite.

On pourra alors conclure de cette étude à la formation de cyanure de plomb $Pb(CN)_2$ et ainsi que dans le cas de l'aluminium il est très possible que l'existence de ce cyanure soit de très courte durée et qu'il se dissocie en présence d'eau en formant l'hydrate $Pb(OH)_2$ correspondant ; néanmoins, son existence même transitoire reste réelle.

On pourra ainsi schématiser les résultats :

$$(NO_3)_2Pb + 2\ KCN = 2\ NO^{\ominus}K + Pb(CN)_2$$

et conclure que l'addition d'une solution de cyanure alcalin à celle d'un sel de plomb conduit, au moins d'une manière transitoire, à l'obtention de cyanure plombique.

CHAPITRE VI

FAMILLE DES METAUX-METALLOIDES ARSENIC, ANTIMOINE ET BISMUTH

Poursuivant l'étude de l'action du cyanure de potassium sur les sels métalliques en solution, nous avons essayé d'appliquer nos méthodes à l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. Ces métaux sont connus pour donner des sels facilement hydrolisables et solubles uniquement en solution acide. Il paraît donc logique d'obtenir au cours de leur étude des résultats différents de ceux donnés par les métaux étudiés jusqu'ici. En effet, nous n'avons opéré précédemment que sur des sels solubles dans l'eau pure ou faiblement acide.

Aucun auteur ne signale l'obtention ou la formation probable de cyanure d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Aucun renseignement n'existe non plus sur le comportement du cyanure de potassium en présence de la solution nécessairement acide d'un sel quelconque de ces métaux. Nous nous sommes alors proposé d'effectuer l'étude calorimétrique et potentiométrique de cette action. En aucun cas, les résultats obtenus ne permettent d'envisager la formation même transitoire, du cyanure correspondant. En effet lorsque l'on effectuse une mesure calorimétrique ou potentiométrique de ces phénomènes la représentation graphique correspondante indique soit une brisure, soit une saute de potentiel ; mais la quantité de cyanure alcalin nécessaire pour l'obtention de ces résultats ne arie pas en fonction de la concentration du métal étudié,

mais uniquement d'une façon proportionnelle à la quantité d'acide utilisé pour le maintien du sel en solution. Pour l'antimoine et le bismuth, on observe en fin d'opération, la formation d'un abondant précipité blanc dû à l'hydrolyse du sel dissous.

Il semble logique de conclure dans ce cas uniquement à l'action du cyanure de potassium sur un acide minéral fort. Nous pouvons si A-H représente cet acide, schématiser la réaction suivante :

$$KCN + A\text{-}H = A\text{-}K + HCN$$

Cette explication est en accord avec l'expérience. En effet, nous observons au cours de l'opération un fort dégagement d'acide cyanhydrique, facilement décelable par sa forte odeur d'amandes amères. Neutralisant ainsi le milieu il est logique de prévoir l'hydrolise du sel dissous, résultat expérimental réel comme nous l'avons signalé.

Dans ce cas, il n'est pas possibe même transitoirement, d'obtenir le cyanure correspondant au métal étudié ; le cyanure de potassium agissant ici comme simple agent de neutralisation du milieu.

CHAPITRE VII

FAMILLE DES METAUX FERREUX
FER, COBALT ET NICKEL

De nombreux auteurs ont essayé de traiter les sels des métaux de cette famille par divers cyanures alcalins et un grand nombre de résultats vérifiés et établis depuis longtemps déjà pourraient faire croire à la connaissance complète de ces composés. Ce n'est là qu'une impression toute superficielle et si l'on tente d'approfondir le sujet, on remarque rapidement que de nombreux points de cette étude demeurent encore ignorés. Sans prétendre faire une mise au point définitive, nous avons tenté avec l'ensemble de mesures calorimétrique et potentiométrique, de mettre en relief les composés formés au cours de l'addition d'une solution de cyanure de potassium à une solution aqueuse d'un sel quelconque d'un métal de cette famille.

ETUDE DES COMPOSES DU FER

Il faut ici tenir compte du fait que suivant le sel étudié, le fer est divalent ou trivalent. On étudiera séparément l'action du cyanure de potassium dans ces deux cas.

A) Fer divalent

Nous opérons sur une solution de sulfate ferreux. Il est nécessaire pour maintenir ce sel en solution, d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique. Si dans une telle solution

nous versons sans précautions particulières une solution de cyanure de potassium, nous remarquons dès le début de l'addition la formation d'un précipité dont la teinte évolue progressivement du marron au vert bouteille en fin d'opération. Les résultats ainsi obtenus transformés par le calcul donnent presqu'autant de composés différents que d'essais effectués. Nous avons alors songé à l'influence probable de l'air ambiant qui provoquait une oxydation gênante pour la bonne marche de nos mesures. Tous nos travaux ont alors été repris en opérant en atmosphère de propane, de manipulation aisée, ainsi que nous l'avons signalé à propos du cuivre. Nous observons alors, tout d'abord, la formation d'un précipité rouille sombre qui se redissout ensuite dans un excès de cyanure alcalin. La liqueur ainsi obtenue précipite en bleu de prusse les sels ferriques en solution. Toutefois, en opérant l'addition du cyanure de potassium par portions de 2 cc. comme au cours de nos mesures calorimétriques et potentiométriques, la redissolution du précipité n'est plus que partielle. La liqueur alors filtrée précipite aussi en bleu de prusse les solutions de sels ferriques.

Etude calorimétrique

Dans le vase dewar sont placés 50 cc. d'une solution de sulfate ferreux N/2 (On a utilisé du sel de Mohr pur et rigoureusement pesé). Toutes les solutions sont faites avec de l'eau distillée bouillie et conservée sous atmosphère de propane. Au sein de notre solution circule d'une façon continue un courant de propane grace à un tube barboteur approprié. Nous versons alors, à l'aide de la burette graduée, toutes les trente secondes, 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium, approximativement 5N/2 (On a déterminé par la méthode volumétrique de Liebig, que 11,9 cc. de notre solution équi-

valent à 10 cc. de KCN 5 N/2. Titre exact T = 2,1 N). Le mélange ainsi formé est brassé à l'aide d'un agitateur mécanique. Les température sont alors notées après chaque nouvelle addition, ce qui nous permet de tracer la courbe (fig. 32) correspondant au tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	18°8	22	25°9
2	19°7	24	25°6
4	20°7	26	25°3
6	21°5	28	25°
8	22°3	30	24°75
10	22°9	32	24°55
12	23°35	34	24°35
14	24°	36	24°15
16	24°6	38	23°95
18	25°2	40	23°75
20	25°7	42	23°55

Si nous évaluons les proportions en présence aux deux points anguleux de notre graphique, nous obtenons : pour la première brisure I SO_4Fe et 2 KCN ce qui conduit à donner au précipité la composition $Fe(CN)_2$; pour la seconde brisure I SO_4Fe et 6 KCN, nous sommes alors en présence de ferrocyanure $Fe(CN)_6K_4$. Les auteurs ne sont pas d'accord sur l'existence réelle du cyanure ferreux. Cl. Duval (19) écrit : « Le sel solide n'existe pas ». Certains ne croient pas à sa véritable formation tandis que d'autres le décrivent comme un précipité rouille sombre, c'est le cas de MM. R. Delaby et J A. Gautier (20), Le ferrocyanure lui, est parfaitement connu, ainsi d'ailleurs que l'acide ferrocyanhydrique correspondant qui a été isolé et caractérisé. Les cristaux jaunes de symétrie monoclinique de ferrocyanure de potassium de composition $Fe(CN)_6 K_4, 3H_2O$ sont bien connus.

Afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe, les essais sont répétés sur des ensembles de solutions de titres différents. Dans un vase dewar sont placés 50 cc. d'une solution de sulfate ferreux N/10 (on a utilisé du sel de Mohr pur rigoureusement pesé).

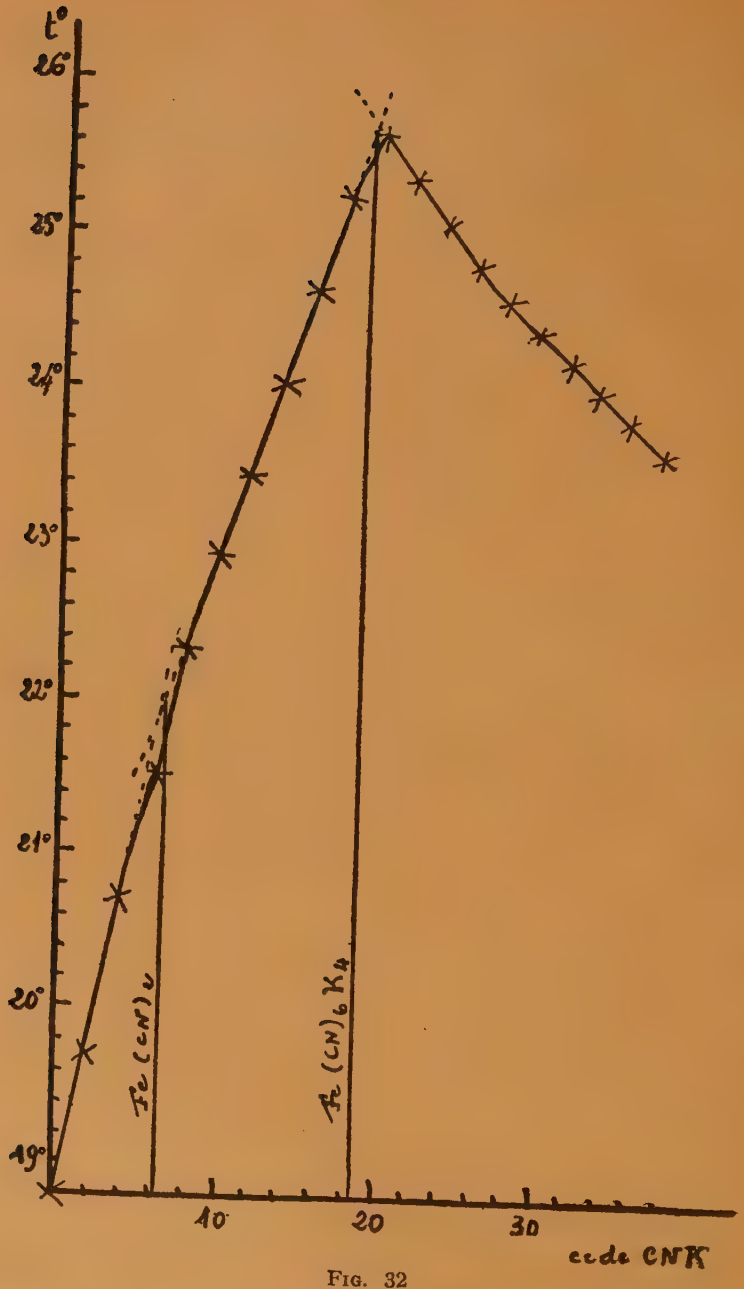


Fig. 32

Les solutions sont faites avec de l'eau distillée bouillie et conservée sous atmosphère de propane. Comme précédemment un courant continu de propane barbote au sein de la solution de sel de fer et forme une couche isolante à sa partie supérieure. Par la burette graduée et toute les 15 secondes nous versons 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (on a déterminé par la méthode volumétrique de Liebig, que 11,85 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N/2. Titre exact T = 0,42 N). Le précipité et la solution sont intimement mélangés à l'aide d'un agitateur mécanique. Nous notons les températures observées après chaque nouvelle addition, ce qui nous permet de tracer la courbe (fig. 33) correspondant au tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	20°8	26	22°3
2	21°	28	22°3
4	21°2	30	22°25
6	21°4	32	22°2
8	21°6	34	22°15
10	21°8	36	22°1
12	22°	38	22°05
14	22°15	40	21°95
16	22°3	42	21°7
18	22°3	44	21°4
20	22°3	46	21°1
22	22°3	48	20°8
24	22°3	50	20°5

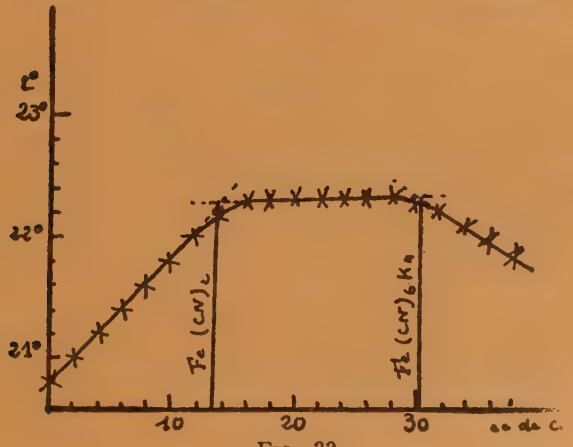


Fig. 33

Si nous évaluons les proportions en présence aux points anguleux du graphique, les résultats sont identiques à ceux déjà trouvés. Première brisure I SO_4Fe et 2 KCN ; seconde brisure : I SO_4Fe et 6 KCN.

Etude potentiométrique

Nous effectuons ainsi qu'en calorimétrie, des mesures sur des ensembles de solutions de concentration différente et nous obtenons de la sorte une série de courbes tout à fait similaires. Dans un bécher sont placés 50 cc. d'une solution de sulfate ferreux N/4 (on a utilisé du sel de Mohr pur rigoureusement pesé). Comme en calorimétrie, nous utilisons des solutions faites avec de l'eau distillée bouillie et conservées sous atmosphère de propane. Au sein de notre solution circule d'une façon continue, un courant de propane grâce à un tube barboteur approprié. Nous versons alors par portions de 2 cc., à l'aide de la burette graduée, une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (On a déterminé par la méthode de Liebig que 13,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5 N/2. Titre exact T = 1,9 N). Le mélange obtenu est maintenu homogène à l'aide d'un agitateur mécanique. Pour conserver, d'autre part, toute la sensibilité du millivoltmètre dans son circuit est intercalée une résistance de 30.000 ohms. Les phénomènes observés sont les mêmes qu'au cours de l'étude calorimétrique. Nous notons les potentiels dès la stabilisation de l'aiguille sur le cadran du millivoltmètre. Nous pouvons alors tracer la courbe (fig. 34) déduite du tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 17	6	0, 11
2	0, 17	8	0, 08
4	0, 14	10	0, 05

cc.	V	cc.	V
12	0, 02	32	— 0, 11
14	— 0, 15	34	— 0, 105
16	— 0, 15	36	— 0, 1
18	— 0, 145	38	— 0, 095
20	— 0, 14	40	— 0, 09
22	— 0, 135	42	— 0, 07
24	— 0, 13	44	— 0, 07
26	— 0, 125	46	— 0, 07
28	— 0, 12	48	— 0, 07
30	— 0, 115	50	— 0, 07

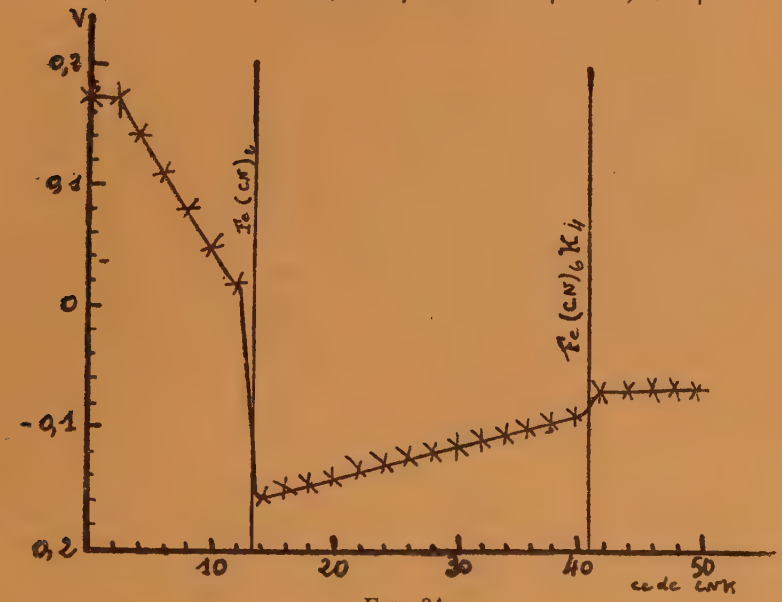


FIG. 34

Les proportions en présence aux sautes de potentiel conduisent aux mêmes résultats qu'en calorimétrie. Pour la fin de précipitation : $Fe(CN)_2$ et pour la complexe formé $Fe(CN)_6K_4$. Ceci a lieu quelle que soit la concentration des liqueurs réagissantes.

Ces phénomènes peuvent être résumés par deux réactions bien distinctes. Tout d'abord la réaction de précipitation, dont le terme final est le cyanure ferreux qui nous apparaît sous l'aspect d'un précipité rouille foncé :

$$SO_4Fe + 2\,KCN = Fe(CN)_2 + 2\,SO_4K_2$$

Ensuite ce précipité se dissout dans un excès de cyanure alcalin en donnant une liqueur jaune qui précipite en bleu de prusse les sels ferriques. Nous pourrons alors admettre la réaction suivante :

$$Fe(CN)_2 + 4\,KCN = Fe(CN)_6K_4$$

B) **Fer trivalent**

Nous opérons ici sur une solution de perchlorure de fer. Si, sans précautions particulières nous versons une solution de cyanure de potassium, dans la solution de perchlorure de fer, nous observons uniquement la formation d'un précipité de teinte rouille qui demeure totalement insoluble dans un excès de cyanure alcalin. Toutefois, la même réaction effectuée au-dessus de 50° C, fournit un précipité rouille qui se dissout ensuite facilement dans un excès de cyanure alcalin. Pour entreprendre l'éude de ces réactions, il est nécessaire de se placer au-dessus de 50°C. il n'est alors plus possible d'effectuer correctement et simplement notre série de mesures calorimétriques. Aussi, dans ce cas, nous sommes-nous borné uniquement à utiliser les mesures potentiométriques qui demeurent aisées malgré l'obligation d'élever la température du système. Malgré tout, nous avons tenté l'étude calorimétrique du système à la température ambiante. Nous n'avons obtenu que des résultats infructueux, car la courbe correspondante ne fournit aucun point anguleux, sa pente variant peu à peu d'une façon continue.

Etude potentiométrique

Nous opérons à 55° C. Pour cela le bécher qui contient les 50cc. de solution de chlorure ferrique approximativement

N/6 (on a déterminé que 9,6 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $FeCl_3$ N/6. Titre exact T = 0,17 N) est placé dans un bain-marie supporté directement par un réchaud électrique réglable. Il est nécessaire de maintenir la température bien constante pendant toute la durée de l'opération ; et pour cela une très bonne agitation est obligatoire afin d'éviter des écarts au sein même du mélange hétérogène : précipité et solution. Nous versons alors à l'aide de la burette graduée et par portions de 2 cc. une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 10,7 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5N/2. Titre exact T = 2,33 N). Afin de conserver toute la sensibilité du millivoltmètre une résistance de 30.000 ohms se trouve placée dans son circuit. Les potentiels sont notés dès la stabilisation de l'aiguille sur son cadran. Nous pouvons alors tracer la courbe (fig. 35) correspondant au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 52	20	— 0, 26
2	0, 52	22	— 0, 26
4	0, 52	24	0, 14
6	0, 52	26	0, 14
8	0, 49	28	0, 14
10	0, 33	30	0, 14
12	— 0, 10	32	0, 14
14	— 0, 26	34	0, 14
16	— 0, 26	36	0, 14
18	— 0, 26	38	0, 14

Le fer a été dosé gravimétriquement à l'état d'oxyde Fe_2O_3 et le cyanure par la méthode volumétrique de Liebig. Nous avons d'autre part vérifié l'indépendance de la concentration et de la composition des corps formés en opérant sur des ensembles de solutions de titres différents. Nous avons tracé ainsi tout un ensemble de courbes tout à fait comparables à celle que nous venons d'obtenir. L'évaluation des proportions en présence aux sautes de potentiel fournit les résul-

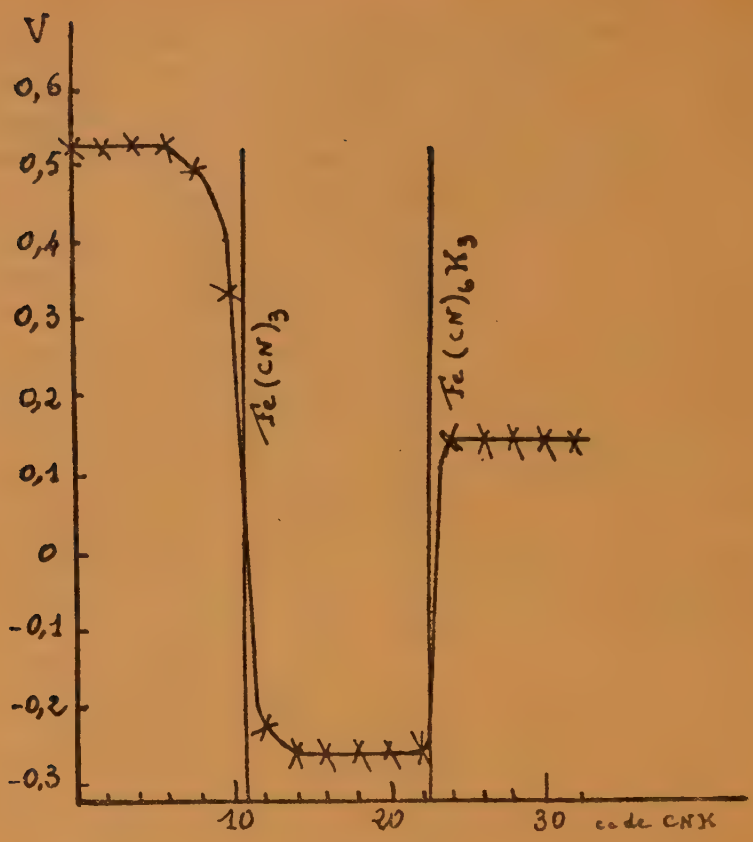


Fig. 35

tats suivants. Pour la première anomalie de la courbe, anomalie qui correspond à la fin de la précipitation se trouvent en présence 3 KCN et I $FeCl_3$ et pour la seconde anomalie, celle qui correspond à la fin de la dissolution de ce précipité 6 KCN et I $FeCl_3$. Nous pouvons donc écrire pour le précipité $Fe(CN)_3$ et pour le complexe $Fe(CN)_6K_3$. Le cyanure ferrique dont l'existence a été contestée est réellement formé dans le cas présent, toutefois il est assez difficile à isoler et sa description comme composé solide n'existe pas. Par contre le ferricyanure de potassium est connu depuis fort longtemps.

Il se présente anhydre cristallisé sous forme de prismes monocliniques rouges.

Ces résultats peuvent se résumer dans deux réactions bien définies. Tout d'abord la réaction de précipitation où à lieu la formation réelle de cyanure ferrique :

$$FeCl_3 + 3\,KCN = Fe(CN)_3 + 3\,KCl$$

Puis la réaction de dissolution de ce précipité dans un excès de cyanure alcalin avec formation de ferricyanure. C'est une réaction d'addition :

$$Fe(CN)_3 + 3\,KCN = Fe(CN)_6K_3$$

Ces réactions sont bien réelles et si le cyanure ferrique, de même d'ailleurs que le cyanure ferreux est difficile à isoler, son existence dans le cas présent ne laisse aucun doute permis.

ETUDE DES COMPOSES DU COBALT

Nous n'avons pu ici entreprendre d'étude sur des sels de cobalts trivalents, ceux-ci ne présentant pas une stabilité suffisante pour permettre l'application de notre système d'investigation. Nous opérons sur une solution de nitrate cobalteux. Versant alors dans cette solution, une solution de cyanure de potassium nous observons les phénomènes suivants. Tout d'abord la formation d'un précipité rose qui se dissout ensuite facilement dans un excès de cyanure alcalin en donnant une liqueur vert intense qui évolue à son tour et nous donne en fin d'opération une liqueur rouge sombre. Abandonnée à l'air cette dernière liqueur devient rapidement jaune d'or. Ce sont ces différents stades de l'action du cyanure de potassium sur un sel de cobalt que nous nous sommes

proposé de préciser en effectuant des séries de mesures calorimétriques et potentiométriques.

Etude calorimétrique

Dans un vase dewar sont placés 50 cc. d'une solution de nitrate de cobalt approximativement N/10 (on a déterminé que 9,5 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Co$ N/10. Titre exact T = 0,105 N). A l'aide de la burette graduée et toutes les deux minutes, nous ajoutons par portions de 2 cc., une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (on a déterminé que 10,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N/2. Titre exact T = 0,48 N). Le mélange est maintenu homogène grâce à un agitateur mécanique. Le cobalt a été dosé à l'état de pyrophosphate et gravimétriquement, le cyanure volumétriquement par la méthode de Liebig. Les températures sont notés après chaque nouvelle addition de cyanure ce qui permet ainsi de tracer la courbe (fig. 36) correspondant au tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	15°64	40	18°22
2	15°86	42	18°30
4	16°08	44	18°30
6	16°24	46	18°26
8	16°42	48	18°22
10	16°58	50	18°18
12	16°74	52	18°14
14	16°90	54	18°10
16	17°06	56	18°06
18	17°22	58	18°02
20	17°36	60	17°98
22	17°48	62	17°94
24	17°58	64	17°91
26	17°66	66	17°88
28	17°74	68	17°85
30	17°82	70	17°83
32	17°90	72	17°81
34	17°98	74	17°79
36	18°06	76	17°77
38	18°14	78	17°75

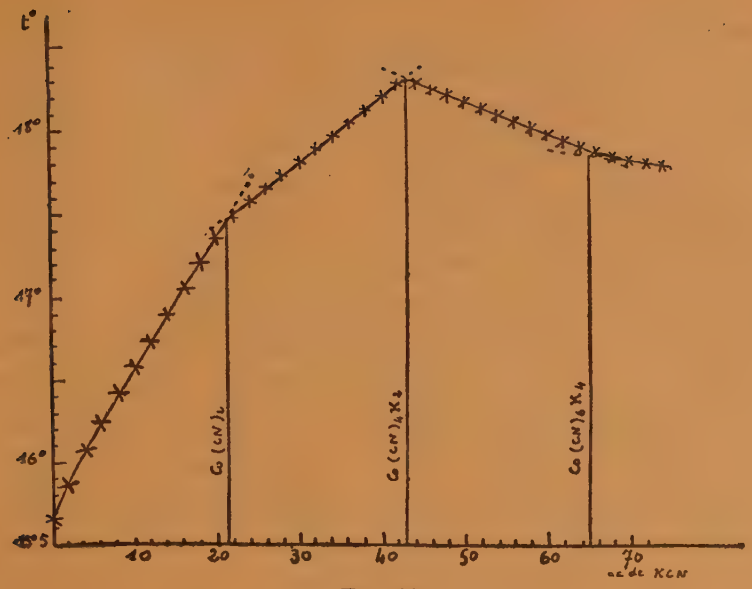


FIG. 36

Si nous calculons les proportions en présence pour les divers points anguleux de la courbe nous obtenons : première brisure I $(NO_3)_2Co$ et 2 KCN ; deuxième brisure I $(NO_3)_2Co$ et 4 KCN enfin troisième brisure I $(NO_3)_2Co$ et 6 KCN ; proportions qui nous permettent de donner la composition des corps ainsi formés. Le précipité rose correspond à $Co(CN)_2$, cyanure de cobalt divalent. Il a été étudié par Rammelsberg (21) et l'on a isolé son trihydrate qui se présente sous l'aspect d'une poudre rose sale. La liqueur verte semble bien correspondre à un complexe de la forme $Co(CN)_4K_2$ quoique Grube (23) ait pu l'attribuer à la présence de cyanure de cobalt monovalent (22). La liqueur finale rouge sombre correspond au cobaltocyanure $Co(CN)_6K_4$ dont l'ion complexe a été mis en évidence par Rossi (24). Elle manifeste ainsi que nous l'avons remarqué une grande tendance à l'oxydation, tendance signalée et étudiée par Manchot et Herzog (25) et

Engler (26) qui observent qu'au contact de l'air le cobalto-cyanure de potassium se transforme en cobalticyanure et ceci d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Afin de vérifier l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe, les essais sont répétés avec des ensembles de solutions de titre différents. Dans le vase dewar sont alors placés 50 cc. de solution de nitrate de cobalt approximativement N/2 (on a déterminé que 10,3 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Co$ N/2. Titre exact T = 0,48 N). La burette graduée permet alors d'ajouter par portions de 2 cc. et toute les deux minutes une solution de cyanure de potassium approximativement 5N/2 (on a déterminé que 11,3 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5 N/2. Titre exact T = 2,21 N). Le mélange est maintenu homogène pendant la durée de l'addition grâce à un agitateur mécanique. Les températures observées après chaque nouvelle addition sont notées ce qui nous permet de tracer la courbe (fig. 37), qui correspond au tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	15°5	42	27°65
2	16°6	44	27°7
4	17°6	46	27°4
6	18°5	48	27°1
8	19°4	50	26°8
10	20°2	52	26°5
12	20°9	54	26°2
14	21°6	56	25°9
16	22°3	58	25°6
18	23°	60	25°3
20	23°7	62	25°
22	24°2	64	24°7
24	24°6	66	24°45
26	25°	68	24°2
28	25°4	70	24°
30	25°8	72	23°8
32	26°2	74	23°6
34	26°6	76	23°4
36	27°	78	23°2
38	27°3	80	23°
40	27°5		

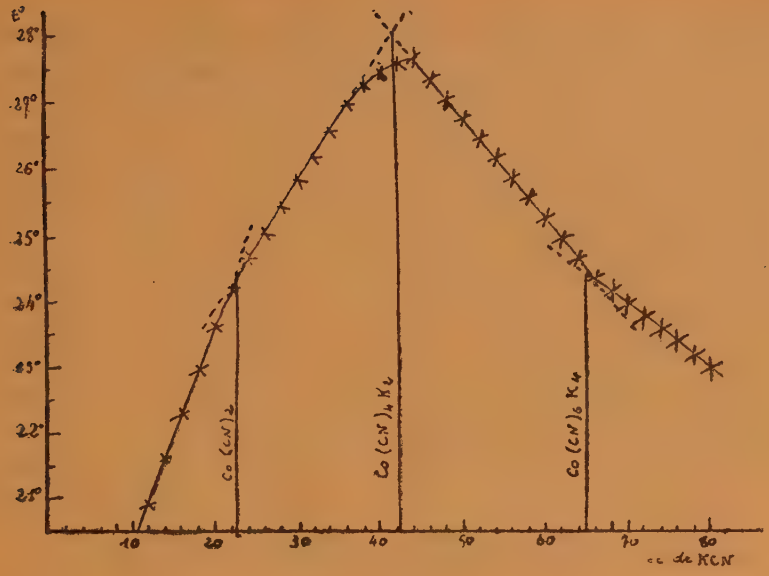


Fig. 37

Si nous évaluons les proportions en présence pour les points remarquables de la courbe les résultats obtenus sont identiques à ceux déjà trouvés. Première anomalie I $(NO_3)_2Co$ et 2 KCN ; deuxième anomalie I $(NO_3)_2Co$ et 4 KCN enfin troisième anomalie I $(NO_3)_2Co$ et 6 KCN. Comme dans le cas précédant, on peut formuler la composition de ces corps par $Co(CN)_2$ pour le précipité rose, $Co(CN)_4K_2$ pour la liqueur verte et $Co(CN)_6K_4$ pour la solution rouge en fin d'addition.

Etude potentiométrique

Ainsi qu'au cours des mesures calorimétriques, les essais sont effectués sur des ensembles de solutions de concentrations différentes ce qui donne une série de courbes tout à fait semblables. Cinquante centimètres cubes de nitrate de cobalt approximativement N/4 (on a déterminé que 12,4 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $(NO_3)_2Co$ N/4. Titre exact T = 0,2 N) sont placés dans un bécher. Nous verrons par

portions de 2 cc. à l'aide de la burette graduée une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 11,9 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5 N/2. Titre exact T = 2,1 N). Le mélange ainsi formé est maintenu bien homogène par un agitateur mécanique. Pour conserver toute la sensibilité du millivoltmètre il a fallu intercaler dans son circuit une résistance auxiliaire de 40.000 ohms. Les phénomènes observés sont les mêmes qu'en calorimétrie. Nous notons les potentiels dès la stabilisation de l'aiguille sur son cadran ; ce qui permet de tracer la courbe (fig. 38) correspondant au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	— 0, 37	22	— 0, 6
2	— 0, 38	24	— 0, 6
4	— 0, 39	26	— 0, 6
6	— 0, 4	28	— 0, 6
8	— 0, 41	30	— 0, 65
10	— 0, 45	32	— 0, 73
12	— 0, 55	34	— 0, 76
14	— 0, 56	36	— 0, 76
16	— 0, 565	38	— 0, 75
18	— 0, 57	40	— 0, 74
20	— 0, 58	42	— 0, 73

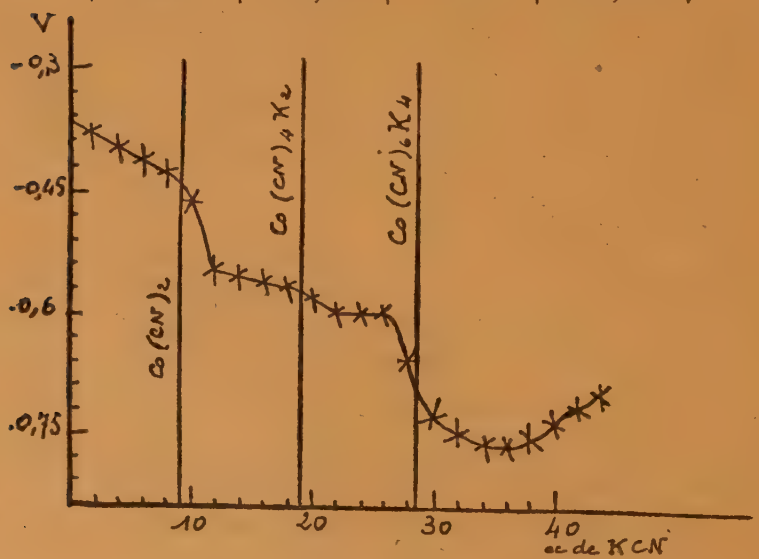


Fig. 38

Les proportions en présence aux sautes de potentiels conduisent aux mêmes conclusions qu'en calorimétrie. Pour la fin de la précipitation $Co(CN)_2$; pour la solution verte $Co(CN)_4K_2$ et pour la solution rouge sombre $Co(CN)_6K_4$.

Ces phénomènes peuvent être rendus plus intelligibles par les trois schémas de réaction suivants. Tout d'abord, la réaction de précipitation qui nous conduit à l'obtention de cyanure de cobalt se présentant sous l'aspect d'une masse rose sale :

$$(NO_3)_2Co + 2\,KCN = 2\,KNO_3 + Co(CN)_2$$

En second lieu, ce précipité est dissous dans un excès de cyanure alcalin en donnant une belle liqueur verte suivant la réaction d'addition :

$$Co(CN)_2 + 2\,KCN = Co(CN)_4K_2$$

Enfin cette solution fixe à son tour un nouvel excès de cyanure de potassium et forme ainsi une solution rouge brun de cobaltocyanure de potassium selon le schéma de réaction :

$$Co(CN)_4K_2 + 2\,KCN = Co(CN)_6K_4$$

Abandonnée à l'air cette solution de cobaltocyanure s'oxyde rapudement (25) (26) suivant la réaction connue :

$$2\,Co(CN)_6K_4 + H_2O + O = 2\,Co(CN)_6K_3 + 2\,KOH$$

Réaction qui explique l'obtention d'une solution jaune lorsque l'on abandonne à l'air le résultat de notre étude.

ETUDE DES COMPOSES DU NICKEL

Les sels stables de nickel étant divalents, nous nous sommes cantonnés uniquement à l'étude, par notre ensemble de mesures calorimétriques et potentionmétriques, de l'action du cyanure de potassium sur une solution de sulfate de nickel.

On constate si on opère cette addition sans précautions particulières tout d'abord la formation d'un précipité vert pomme qui se redissout ensuite très facilement dans un excès de cyanure alcalin en donnant une liqueur jaune d'or. Toutefois on remarque, en opérant en solution concentrée, que l'addition d'un excès supplémentaire de cyanure fait évoluer notre solution jaune en une autre de teinte rouge intense. C'est une explication logique de ces phènomènes que nous nous sommes proposé comme but.

Etude calorimétrique

Dans le vase dewar sont placés 50 cc. d'une solution de sulfate de nickel approximativement N/4 (On a déterminé que 8,9 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de SO_4Ni N/4. Titre exact T = 0,28 N). Nous versons alors par portions de 2 cc. toutes les trente secondes à l'aide de la burette graduée une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 13,3 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5 N/2.Titre exact T = 1,88 N). Le mélange est rendu homogène par un agitateur mécanique. Le nickel a été dosé par gravimétrie à l'état de diméthylglyoxine et le cyanure par la méthode volumétrique de Liebig. Les températures observées après chaque nouvelle addition sont notées ce qui permet de tracer la courbe (fig. 39) correspondant au tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	23°5	20	27°7
2	24°2	22	27°5
4	25°	24	27°3
6	25°7	26	27°
8	26°4	28	26°6
10	27°2	30	26°2
12	27°6	32	25°8
14	27°7	34	25°4
16	27°7	36	25°
18	27°7		

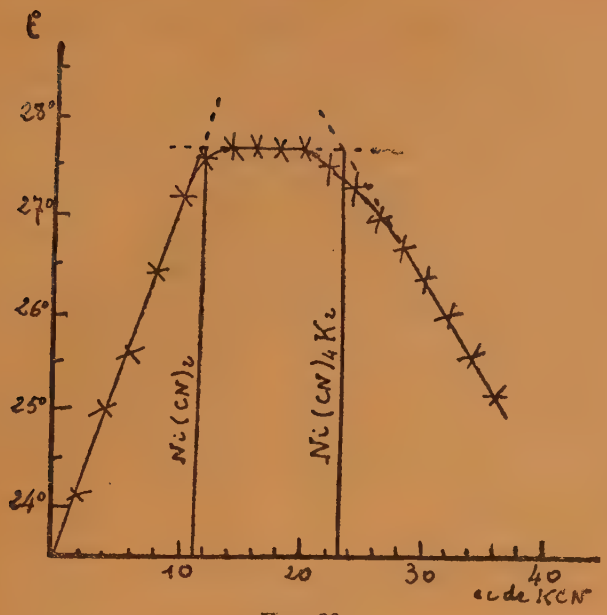


Fig. 39

Les proportions en présence aux points anguleux évaluées par le calcul fournissent les résultats suivants : pour la fin de la précipitation I SO_4Ni et 2 KCN ce qui correspond à la composition $Ni(CN)_2$ et pour la fin de la redissolution I SO_4Ni et 4 KCN ce qui permet alors d'écrire pour le complexe formé $Ni(CN)_4K_2$. Le cyanure de nickel est bien connu ; il a été étudié par Rammelsberg (27) d'une part et par Bernouilli et Grether (28) d'autre part. Trois hydrates bien distincts ont été isolés (29) (30) (31). Le complexe de nickelocyanure de potassium a été étudié par Rossi (24) qui a mis en évidence la présence de l'ion complexe en solution ainsi que par Rammelsberg (32) Balard (33) et Corbet (34) qui le décrivent comme se présentant sous l'aspect de prismes orthorhorhombiques orangés de formule $Ni(CN)_4K_2$, H_2O.

Afin de vérifier l'indépendance de la concentration et de la composition du complexe étudié nous avons répété les

essais sur des ensembles de solutions de titres différents. Dans le dewar sont placés 50 cc. de solution de sulfate de nickel approximativement 3 N/2 (on a déterminé que 11,05 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de SO_4Ni_3 N/2. Titre exact T = 1,35 N). La burette graduée nous permet alors de verser par portions de 2 cc. et toutes les soixante secondes une solution de cyanure de potassium approximativement 6 N (on a déterminé que 16,15 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 6 N. Titre exact T = 3,71 N). Un agitateur mécanique maintient le mélange ainsi obtenu tout à fait homogène. Nous prenons soin de noter les températures observées après chaque nouvelle addition et nous déduisons la courbe (fig. 40) du tableau suivant :

cc.	T°	cc.	T°
0	14°4	34	25°9
2	16°1	36	25°6
4	17°6	38	25°3
6	18°8	40	25°
8	20°	42	24°7
10	21°2	44	24°4
12	22°4	46	24°1
14	23°4	48	23°9
16	24°3	50	23°7
18	24°6	52	23°55
20	24°9	54	23°4
22	25°2	56	23°25
24	25°4	58	23°1
26	25°6	60	22°95
28	25°75	62	22°8
30	25°9	64	22°65
32	26°1		

La courbe met en évidence cette fois-ci un point anguleux supplémentaire. Les proportions en présence sont alors les suivantes : pour la fin de la précipitation I SO_4Ni et 2 KCN qui conduit à $Ni(CN)_2$ mis déjà en évidence, pour la fin de la redissolution de ce précipité en une liqueur jaune d'or I SO_4Ni et 4 KCN qui, ainsi qu'en solution plus diluée nous donne la composition $Ni(CN)_4K_2$; enfin on observe un troisième point

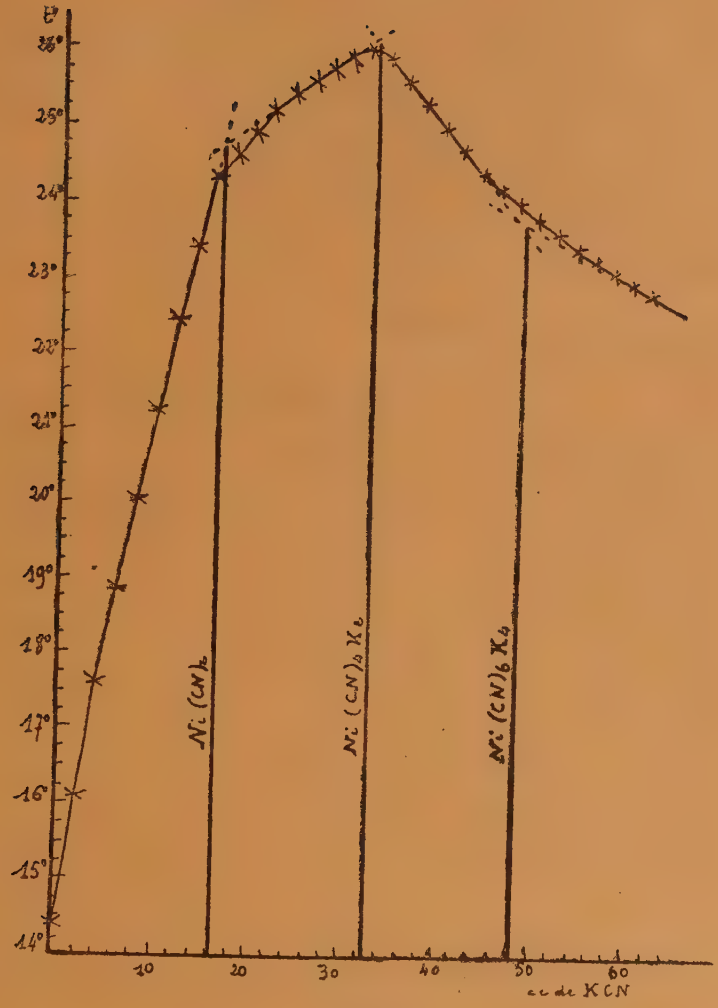

t°
26°
25°
24°
23°
22°
21°
20°
19°
18°
17°
16°
15°
14°
Ni (CN)2
Ni (CN)3 K2
Ni (CN)6 K4
10
20
30
40
50
60
cc de KCN

Fig. 40

anguleux qui correspond au passage de la liqueur jaune à une liqueur rouge brun et pour lequel nous calculons I SO_4Ni et 6 KCN qui permet d'écrire $Ni(CN)_6K_4$. Cette évolution a déjà été signalée par M. A. Samuel (35) qui attribue à ce corps une composition identique à celle fournie par notre ensemble de mesures. Toutefois ainsi que le signale A. Samuel le domaine d'existence de ce complexe est limité aux seules solutions concentrées ce qui explique que notre premier essai n'ait pas révélé sa formation.

Etude potentiométrique

Nous avons opéré, afin de bien mettre en évidence le complexe hexacoordiné sur des ensembles de solutions concentrées d'une part et d'autre part sur des ensembles de solutions diluées. Nos résultats potentiométriques sont ainsi comparables à ceux fournis par la calorimétrie.

Dans un bécher, se trouvent placés 50 cc. de prise d'essai d'une solution de SO_4Ni approximativement N/20 (on a déterminé que 8,5 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de SO_4Ni N/20. Titre exact T = 0,058 N). Par portions de 2 cc. la burette nous permet alors de verser une solution de KCN approximativement N/2 (on a déterminé que 12,85 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N/2. Titre exact T = 0,38 N). Le mélange est maintenu bien homogène à l'aide d'un agitateur mécanique et les phénomènes observés sont identiques à ceux déjà signalés en solutions diluées au cours de nos mesures calorimétriques. Pour conserver toute la sensibilité de notre millivoltmétre, il a fallu intercaler dans son circuit une résistance auxiliaire de 40.000 ohms. Les potentiels sont notés dès la stabilisation de l'aiguille sur son cadran. Nous pouvons alors tracer la courbe (fig. 41) qui correspond au tableau suivant :

cc.	V
0	0, 16
2	0, 16
4	0, 08
6	0
8	0
10	0
12	— 0, 03
14	— 0, 03
16	— 0, 03
18	— 0, 03
20	— 0, 03
22	— 0, 06
24	— 0, 18
26	— 0, 18
28	— 0, 18
30	— 0, 18
32	— 0, 18
34	— 0, 18
36	— 0, 18
38	— 0, 18

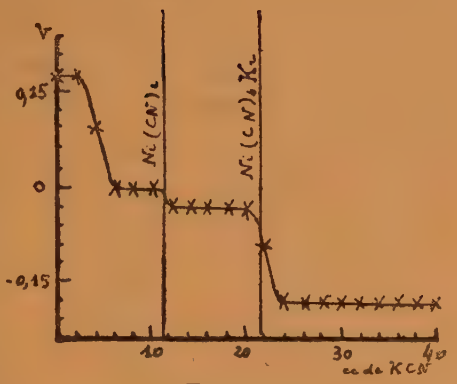


FIG. 41

L'évaluation par le calcul de ces résultats nous conduit aux mêmes proportions qu'au cours de nos mesures calorimétriques Nous sommes en présence pour la fin de la précipitation de I SO_4Ni et 2 KCN ; nous pouvons conclure à la formation de $Ni(CN)_2$ et pour la redissolution de ce précipité de : I SO_4 Ni et 4 KCN soit alors le complexe $Ni(CN)_4K_2$.

Le complexe hexacyanuré est demeuré indécelable en solution dilué par nos mesures potentiométriques ; aussi, afin d'essayer de le caractériser, avons nous repris cette même série de mesures avec des solutions bien plus concentrées. Le dispositif utilisé reste en tout point le même. Uniquement sont changées les solutions de sulfate de nickel et de cyanure de potassium. Dans le bécher sont placés 50 cc. de prise d'essai de sulfate de nickel approximativement normal (on a déterminé que 8,5 cc. de prise d'essai de notre solution équivalent à 10 cc. de SO_4Ni N. Titre exact T = 1,17 N) et dans lesquels on verse, par portions de 2 cc. une solution de KCN approximativement 5N (on a déterminé que 12,95 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN 5N. Titre exact 3,85 N). Pour

utiliser toute la sensibilité du millivoltmétre il est nécessaire d'intercaler dans son circuit une résistance auxiliaire de 40.000 ohms. Nous notons les potentiels dès la stabilisation de l'aiguille sur le cadran et nous pouvons alors tracer la courbe (fig. 42) correspondant au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	0, 17	42	— 0, 08
2	0, 17	44	— 0, 19
4	0, 17	46	— 0, 19
6	0, 09	48	— 0, 19
8	0, 07	50	— 0, 19
10	0, 025	52	— 0, 19
12	0	54	— 0, 19
14	0	56	— 0, 19
16	0	58	— 0, 19
18	0	60	— 0, 19
20	0	62	— 0, 19
22	0	64	— 0, 19
24	— 0, 035	66	— 0, 38
26	— 0, 035	68	— 0, 38
28	— 0, 035	70	— 0, 38
30	— 0, 035	72	— 0, 38
32	— 0, 035	74	— 0, 38
34	— 0, 035	76	— 0, 38
36	— 0, 035	78	— 0, 38
38	— 0, 035	80	— 0, 38
40	— 0, 035	82	— 0, 38

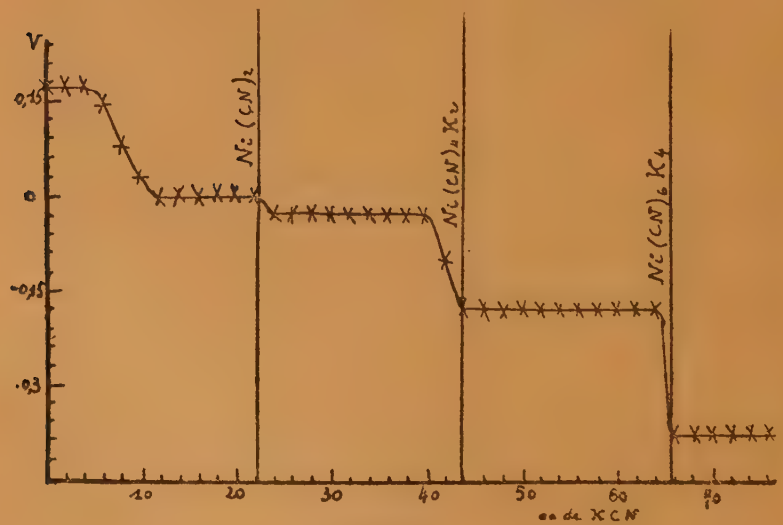


FIG. 42

Les proportions en présence aux sautes de potentiel nous conduisent à des résultats identiques à ceux déjà établis au cours de nos mesures calorimétriques sur des solutions concentrées. Nous retrouvons pour la fin de la précipitation I SO_4Ni et 2 KCN soit $Ni(CN)_2$; pour la fin de la redissolution I SO_4Ni et 4 KCN soit pour le complexe en solution jaune d'or $Ni(CN)_4K_2$. Enfin pour le passage observé au cours de cette addition, de la solution jaune d'or à la solution rouge brun I SO_4Ni et 6 KCN soit la formule déjà établie par M. A. Samuel $Ni(CN)_6K_4$.

Ces phénomènes peuvent se résumer par trois réactions bien distinctes. La première, réaction de précipitation aboutit à la formation de cyanure simple de nickel :

$$SO_4Ni + 2\,KCN = Ni(CN)_2 + SO_4K_2$$

La seconde exprime la redissolution de ce précipité dans un excès de cyanure alcalin, c'est une réaction d'addition :

$$NI(CN)_2 + 2\,KCN = Ni(CN)_4K_2$$

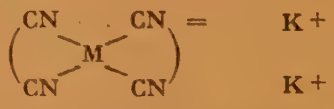
Enfin la troisième qui n'a lieu qu'en solutions concentrées est aussi une réaction d'addition. Le premier complexe fixe à son tour un nouvel excès de cyanure de potassium et conduit ainsi à la formation de nickel hexacyanure de potassium en accord avec la constitution attribuée à ce composé par A. Samuel :

$$NI(CN)_4K_2 + 2\,KCN = Ni(CN)_6K_4$$

On remarque facilement une grande ressemblance des résultats fournis par l'action du cyanure de potassium sur les métaux de cette famille. Tous ces métaux donnent un cyanure simple insoluble de la forme $M(CN)_2$ (M représentant l'un quelconque de ces métaux). Les complexes obtenus font encore mieux ressortir cette homogénéité de groupe. Ainsi nous

assistons à une diminution de la stabilité des complexes héxacoordonnés en nous déplaçant du fer vers le nickel. Le ferrocyanure est un corps très stable $Fe(CN)_6K_4$. le cobaltocyanure l'est beaucoup moins $Co(CN)_6K_4$, car il manifeste une grande tendance à l'oxydation, quant au nickelohexacyanure $Ni(CN)_6K_4$ il n'existe que dans des conditions bien délimitées. On peut écrire leur formule développée selon la théorie de Werner, de la façon suivante :

Ces trois corps sont tout à fait analogues, ils ont la même coordinance 6 et les trois radicaux complexes ainsi définis ont la même valence —4. A côté de cette série de complexes ces métaux fournissent également des complexes tétracoordinés dont la stabilité croît en allant cette fois-ci du fer vers le nickel. En effet, le fer ne semble pas donner grand chose, tandis que le cobalt donne une solution verte à laquelle notre ensemble de mesures attribue la composition $Co(CN)_4K_2$, quant au nickel, la solution jaune de ce complexe est bien définie ainsi d'ailleurs que les cristaux du monohydrate correspondant qui ont pu être caractérisés. Nous remarquons aussi que ces ions complexes possèdent la même valence —2 et leur formule développée selon la théorie de Werner peut s'écrire de la façon générale suivante :



Nous avons donc retrouvé, par l'étude des composés cyanés, dans cette famille, une homogénéité comparable à celle déjà rencontrée au cours de l'étude de la famille du Zinc, Cadmium et Mercure.

CHAPITRE VIII

LE CHROME

Ce métal se combinant facilement avec les cyanures alcalins et donnant aussi avec eux des complexes en solution il nous a paru intéressant d'appliquer à son étude notre ensemble de mesures. Si nous versons à froid sans précautions particulières, une solution de cyanure de potassium dans une solution de trichlorure de chrome nous observons uniquement la formation d'un précipité blanc grisâtre qui demeure insoluble dans un excès de cyanure alcalin. Cependant en opérant au-dessus de 50°C nous remarquons que le précipité blanc grisâtre tout d'abord formé se redissout rapidement dans un excès de cyanure alcalin en donnant une liqueur d'un jaune foncé presque orangé. Dans ce cas, où il est nécessaire d'opérer à température élevée il ne sera pas possible d'effectuer correctement et simplement notre série habituelle de mesures calorimétriques. Aussi, nous sommes-nous borné uniquement à effectuer l'étude potentiométrique de ces phénomènes.

Etude potentiométrique

Nous opérons à 55°C. Pour cela, le bécher contenant 50 cc. de chlorure de chrome approximativement N/6 (on a déterminé que 6,35 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de $CrCl_3$ N/6. Titre exact T = 0,25 N), est placé dans un bain-marie supporté directement par un réchaud électrique régla-

ble. Il est nécessaire de maintenir la température constante pendant toute la durée de l'opération, et une bonne agitation de la masse est indispensable. A l'aide de la burette graduée, nous versons par portions de 2 cc. une solution de cyanure de potassium approximativement 5 N/2 (on a déterminé que 11,5 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de CN 5 N/2. Titre exact T = 2,17 N). Afin de conserver toute la sensibilité de notre millivoltmètre, il a été nécessaire d'introduire dans son circuit une résistance de 40.000 ohms. Nous notons les potentiels dès la stabilisation de l'aiguille sur son cadran et nous déduisons ainsi la courbe (fig. 43) qui correspond au tableau suivant :

cc.	V
0	0, 27
2	0, 225
4	0, 18
6	0, 135
8	— 0, 007
10	— 0, 015
12	— 0, 022
14	— 0, 03
16	— 0, 052
18	— 0, 057
20	— 0, 06
22	— 0, 06
24	— 0, 06
26	— 0, 06
28	— 0, 06
30	— 0, 06

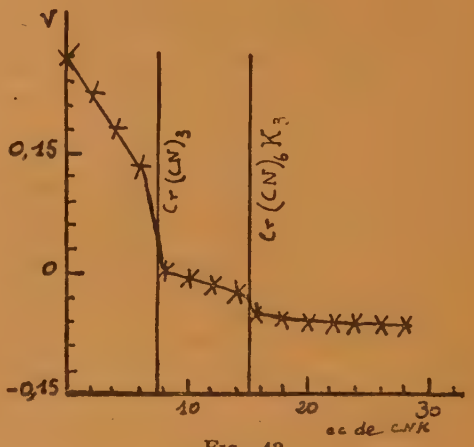


Fig. 43

Le chrome a été dosé gravimétriquement à l'état de trioxyde Cr_2O_3 et le cyanure par la méthode volumétrique de Liébig. D'autre part afin de vérifier l'indépendance de la concentration et de la composition des corps formés nous avons repris nos essais en opérant sur des ensembles de solutions de titres différents. Nous avons ainsi obtenu toute une série de courbes similaires. En évaluant les proportions en présence aux deux sautes de potentiel, nous mettons en évidence la formation

de deux composés. Tout d'abord un précipité blanc grisâtre qui correspond à 3 KCN et I Cl_3Cr soit $Cr(CN)_3$; ensuite une solution d'un jaune foncé pour I $CrCl_3$ et 6 KCN ; nous sommes ainsi en présence du complexe $Cr(CN)_6K_3$. Ces deux composés sont d'ailleurs connus. Le cyanure chromique est décrit comme un corps stable par S. Weil (36). Le chromicyanure de potassium a été isolé sous l'aspect de gros cristaux jaunes monocliniques par Van Dyke, Cruser et Miller (37).

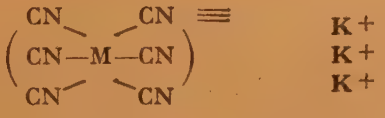
Ces résultats peuvent se résumer en deux réactions bien distinctes. En premier lieu, une précipitation où se trouve formé le cyanure simple correspondant, selon la réaction :

$$I\ CrCl_3 + 3\,KCN = 3\,KCl + Cr(CN)_3$$

Enfin une réaction d'addition qui correspond à la redissolution du précipité préalablement formé.

$$Cr(CN)_3 + 3\,KCN = Cr(CN)_6K_3$$

Cette action du cyanure de potassium sur le trichlorure de chrome est en tout point comparable à celle de ce même cyanure sur le perchlorure de fer. Dans les deux cas, nous observons tout d'abord la formation du tricyanure simple du métal, composé facilement soluble à chaud dans un excès de ce cyanure alcalin. Le complexe alors formé est du même type dans les deux cas : $M(CN)_6K_3$. Nous pouvons le développer selon la théorie de Werner de la façon suivante :



Le métal présente alors la coordinance 6 et la valence du complexe est : [+ 3 + 6 (— I)] = — 3 ; l'ion métallique étant trivalant.

CHAPITRE IX

LE PLATINE

Le platine donnant très facilement des composés complexes, nous avons entrepris d'appliquer notre ensemble de mesures calorimétriques et potentiométriques à l'étude de l'action du cyanure de potassium sur un composé soluble de ce métal. Le sel simple qui remplit cette condition, et qui est d'une préparation aisée au laboratoire, est le tétrachlorure de platine. Sa préparation a été réalisée selon la méthode de Wolher et Martin (38) qui consiste à traiter par un courant de gaz chlorhydrique l'acide platichlorhydrique préalablement préparé. Si nous versons alors dans une telle solution de tétrachlorure de platine, sans précautions particulières, une solution de cyanure de potassium, nous observons uniquement un changement de coloration et tout s'opère en milieu liquide.

Etude calorimétrique

Dans le vase dewar, sont placés 50 cc. de solution de tétrachlorure de platine N/20 (le titre de la solution est basé sur la quantité de métal pur utilisé pour la préparation du sel dissous. Par la burette graduée nous versons alors par portions de 2 cc. toute les minutes, une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (on a déterminé que 10,7 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N/2. Titre exact T = 0,46 N). Le mélange est maintenu homogène à l'aide

d'un agitateur mécanique. Les températures sont notées après chaque nouvelle addition. Nous déduisons alors la courbe (fig. 44) qui correspond au tableau suivant :

cc.	V	cc.	V
0	13°42		
2	13°64	22	15°04
4	13°86	24	15°
6	14°06	26	14°96
8	14°22	28	14°92
10	14°38	30	14°88
12	14°54	32	14°84
14	14°68	34	14°8
16	14°8	36	14°76
18	14°92	38	14°72
20	15°02	40	14°68

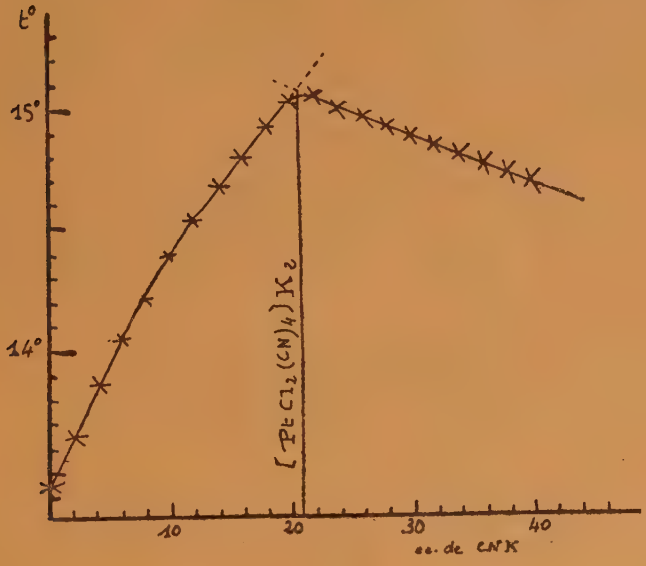


Fig. 44

La courbe ne manifeste qu'un seul point remarquable qui coïncide avec le changement de coloration. Les proportions en présence pour cette anomalie sont les suivantes I $PtCl_4$ et 4 KCN. Il semble logique de conclure ici à la formation de platichlorocyanure de potassium $(PtCl_2(CN)_4)K_2$. Composé connu dont C. Duval (39) indique la préparation.

Pour bien mettre en évidence l'indépendance de la concentration des solutions et de la composition du complexe, les essais ont été repris avec des ensembles de solutions de titre différents. Nous plaçons alors dans le dewar 50 cc. d'une solution de tétrachlorure de platine N/10 (le titre est basé ici aussi sur la quantité de métal utilisée pour la préparation du sel dissous). La burette permet alors d'ajouter toutes les minutes par portions de 2 cc. une solution de cyanure de potassium approximativement N/2 (On a utilisé la même solution que dans le cas précédent. Titre exact T = 0,46 N). Un agitateur mécanique maintient le mélange homogène et nous notons les températures observées après chaque addition. Nous obtenons ainsi la courbe (fig. 45) qui correspond au tableau suivant :

cc.	T°
0	14°24
2	14°58
4	14°90
6	15°20
8	15°46
10	15°66
12	15°65
14	15°63
16	15°60
18	15°56
20	15°52
22	15°48
24	15°44
26	15°40
28	15°36
30	15°32

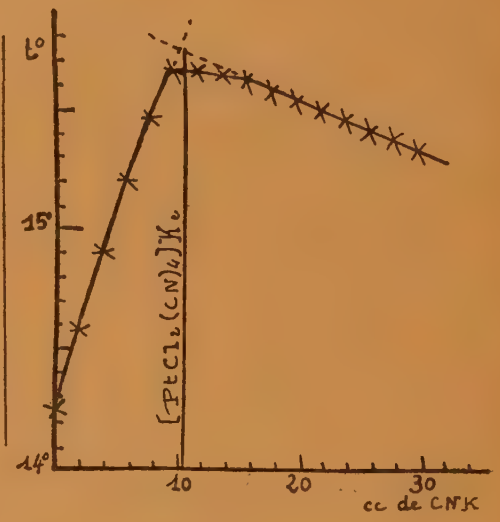


Fig. 45

Les proportions en présence au point anguleux sont ici aussi : 4 KCN et I $PtCl_4$ ce qui conduit au complexe de composition $(PtCl_2(CN)_4)K_2$.

Etude potentiométrique

Pour les mêmes raisons qu'en calorimétrie, les essais sont poursuivis sur des ensembles de solutions de titres différents et nous obtenons ainsi un ensemble de courbes tout à fait similaires. Dans un bécher sont placés 50 cc. de solution de tétrachlorure de patine N/10 (le titre est basé sur la quantité de métal pur utilisé pour la préparation du sel dissous). La burette graduée permet alors de verser par portions de 2 cc. une solution de cyanure de potassium approximativement normale (on a déterminé que 11,3 cc. de notre solution équivalent à 10 cc. de KCN N. Titre exact T = 0,88 N). Le mélange est maintenu homogène par un agitateur mécanique et une résistance de 30.000 ohms est nécessaire dans le circuit du millivoltmètre afin de pouvoir utiliser toute sa sensibilité. Le potentiel est alors noté dès la stabilisation de l'aiguille sur le cadran, ce qui nous permet de tracer la courbe (fig. 46) correspondant au tableau suivant :

cc.	V
0	0, 041
2	0, 041
4	0, 041
6	0, 041
8	0, 041
10	0, 041
12	0, 041
14	0, 041
16	0, 041
18	0, 041
20	0, 041
22	0, 038
24	0, 015
26	0, 015
28	0, 015
30	0, 015
32	0, 015
34	0, 015
36	0, 015
38	0, 015
40	0, 015

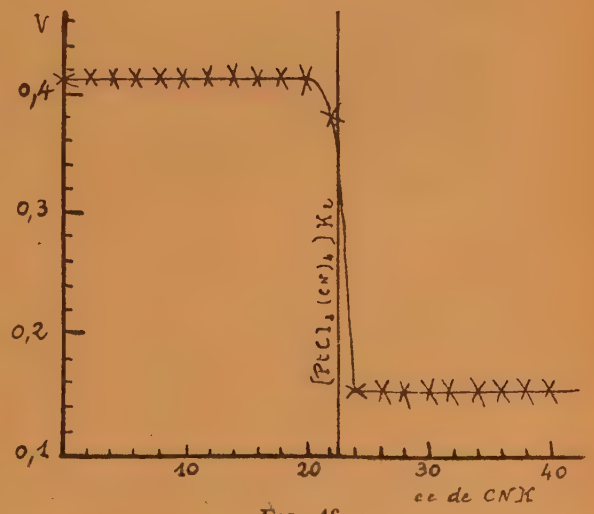


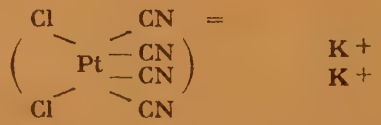
Fig. 46

Nous retrouvons pour le point remarquable de la courbe les mêmes proportions qu'au cours des mesures calorimètriques : I $PtCl_4$ et 4 KCN. La composition du complexe formé correspond donc bien à $(PtCl_2(CN)_4)K_2$.

Le cyanure simple ainsi que le complexe correspondant sont dans ce cas passés inaperçus à nos méthodes de recherches et nous n'avons caractérisé uniquement que la formation d'un complexe mixte de platichlorocyanure de potassium. Nous pouvons rendre compte de ce phénomène par la réaction suivante :

$$PtCl_4 + 4\,KCN = 2\,KCl + (PtCl_2(CN)_4)K_2$$

Complexe qui se développe selon la théorie de Werner de la façon suivante :



Formule qui met en évidence la coordinance 6 du platine qui reste quand même tétravalent. En effet la valence — 2 du complexe correspond bien à cela ; nous pouvons la calculer théoriquement : $(+ 4 + 6.(- 1)) = - 2$. Cette fois notre ensemble de mesures nous a permis d'étudier la formation d'un complexe mixte.

CHAPITRE X

ETUDE DE QUELQUES SPECTRES D'ABSORPTION

Chaque fois que cela a été possible nous avons entrepris de confirmer nos résultats par l'étude des spectres d'absorption selon la méthode préconisée par P. Job (40). Cette étude est basée sur l'absorption particulière que manifestent les complexes en solution ; le maximum d'absorption correspondant au mélange présentant la plus forte concentration en ion complexe.Pour entreprendre une telle étude il est donc nécessaire de s'assurer tout d'abord que toute la réaction s'effectue en milieu liquide sans aucune précipitation. Nous préparons une série de mélanges à volume constant et en proportions variables de solutions le plus souvent équimoléculaires des deux constituants et photographions alors, les uns au-dessous des autres les spectres d'absorption de ces mélanges. Le cliché fournit de lui-même une courbe dont le maximum d'absorption correspond à la composition du complexe formé.

Absorption dans l'ultraviolet

Parmi les composés complexes cyano-métalliques les seuls dont la réaction s'effectue sans formation de précipité sont le cadmiocyanure de potassium pour une concentration environ décinormale et le mercuricyanure de potassium. Nous avons donc entrepris l'étude de leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet. Pour cela nous avons utilisé un spectro-

graphe modèle Jobin et Yvon. La source lumineuse était constituée par une lampe à hydrogène très riche en rayons ultraviolets. La fente nécessaire pour l'obtention de bon clichés est f = 1 mm. Nous avons alors en déplaçant par une vis graduée le chassis porte plaque, juxtaposé sur le même cliché 12 spectres plus l'échelle fournie par une lampe à vapeur de mercure.

Etude du cadmiocyanure de potassium

Le cliché obtenu (fig. 47) a été réalisé avec un temps de pose de T = 100 secondes. On a utilisé pour effectuer les divers mélanges une solution de cyanure de potassium décinormale et une solution de sulfate de cadmium également décinormale. Voici dans l'ordre du cliché (de haut en bas) la composition des mélanges utilisés pour l'absorption :

N° de la solution	% SO_4Cd	% KCN
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	40	60
8	30	70
9	20	80
10	10	90
11	0	100
12	Eau distillée	

On constate facilement par simple examen du cliché que le maximum d'absorption est réalisé par la solution 9 qui correspond à SO_4Cd 20% et KCN 80%, c'est-à-dire à la composition $Cd(CN)_4K_2$, pour le complexe formé. Résultat déjà acquis en conclusion de nos études calorimétriques et potentiométriques.

FIG. 47

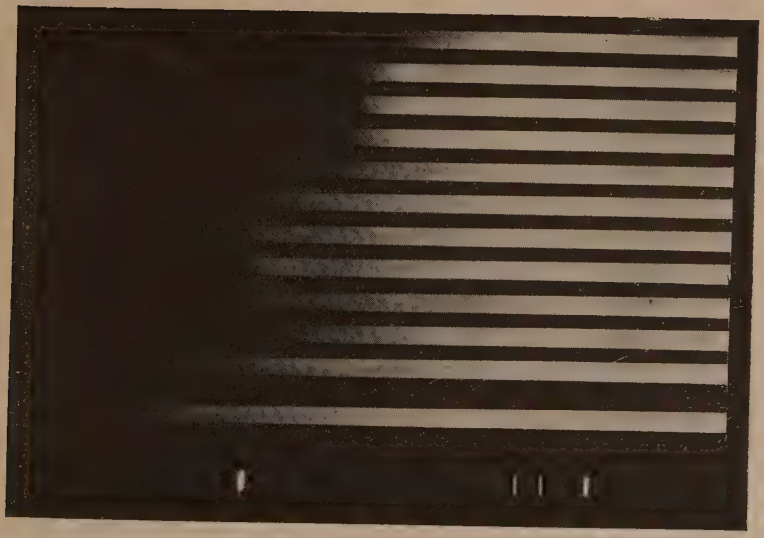


FIG. 48

solution, nous avons songé à poursuivre une étude similaire pour bien mettre en évidence le passage en solution du nickel-tétracyanure de potassium au nickel-hexacyanure de potassium, lignalé par A. Samuel (35). Seulement, la solution de $Ni(CN)_4K_2$ est jaune et celle de $N(CN)_6K_4$ est brun-rouge ; aussi avons-nous dû étudier l'absorption dans le visible. On a utilisé pour cela un spectrographe ordinaire possédant deux prismes de verre, la source lumineuse étant constituée par une lampe électrique à filament. La fente nécessaire à l'obtention de bons clichés est f = 0,5 mm. Déplaçant à l'aide d'une vis graduée le chassis porte plaque nous avons juxtaposé sur le même cliché 16 spectres différents. Le cliché ainsi obtenu a été réalisé avec un temps de pose de 60 secondes. On a utilisé pour effectuer les divers mélanges une solution de sulfate de nickel normale et une solution de cyanure de potassium tétranormale. Voici dans l'ordre du cliché (de haut en bas) la composition des mélanges utilisés pour l'absorption :

N° de la solution	% de SO_4Ni	% de KCN
1	0	100
2	5	95
3	10	90
4	15	85
5	20	80
6	25	75
7	30	70
8	35	65
9	40	60
10	45	55
11	50	50
12	55	45
13	60	40
14	65	35
15	70	30
16	75	25

L'examen du cliché permet de constater deux maxima d'absorption bien distincts. Le premier a lieu pour la solution 9 qui contient 40% de SO_4Ni et 60% KCN ce qui correspond à la formation du complexe hexacyanuré de A. Samuel $Ni(CN)_6K_4$.

ABSORBTION DANS LE VISIBLE

Fig. 49

Le second se manifeste pour la solution 11 soit 50% SO_4Ni et 50% KCN ce qui correspond au complexe connu de $Ni(CN)_4K_2$. Nous avons de la sorte confirmé les résultats déjà établis pour cette étude, le cliché mettant bien en évidence les deux maxima d'absorption correspondant aux maxima de concentration des deux complexes. Toutefois notre spectrographe trop faiblement dispersif ne permet pas de bien déterminer lequel des deux maxima est le plus absorbant.

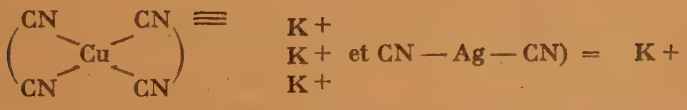
Nous avons ainsi pu confirmer par une méthode originale et intéressante certains résultats que nous avions déjà établis. Toutefois il est à regretter que cette méthode ne s'applique qu'à quelques cas restreints de notre étude car, d'un emploi facile elle eut permis de bien mettre en évidence tous les composés complexes que nous avons pu caractériser.

CONCLUSION

Nous avons entrepris par des méthodes de mesures physiques l'étude des diverses étapes des réactions qui s'effectuent lorsque l'on traite certains sels métalliques en solution par une solution de cyanure de potassium. Tout d'abord nous avons essayé la bonne marche de notre appareillage par l'étude de réactions connues et simples. Nous avons ensuite envisagé de déterminer la constitution du complexe cyanométallique formé, le cyanure simple étant connu ; ou bien de mettre en évidence la formation de quelques cyanures simples dont l'existence demeurait jusque-là douteuse. Toutefois, notre méthode de recherche si elle nous a ainsi permis de considérer comme réelle la formation de composés jusqu'alors inconnus ou plutôt non isolés, ne nous donne aucun renseignement sur leur stabilité, ni sur leur domaine d'existence. Parfois aussi elle passe sous silence des réactions d'origine extérieure et rapide, telle que l'oxydation qui se produit au contact de l'air des cobalto en cobalti-cyanures. Dans ce cas particulier si ce n'était le changement de teinte qui demeure sensible, on serait tenté de croire à l'existence d'un composé supplémentaire de cobalt divalent. Aussi dans la mesure de nos possibilités nous avons taché d'éliminer le plus possible toutes ces causes extérieures d'erreur soit en modifiant le mode opératoire, soit en opérant en atmosphère non-oxydante. Cependant, en général, nous avons obtenu des résultats satisfaisants et suivant ainsi pas à pas des réactions au sein même de leurs

solutions nous avons pu, dans bien des cas, étudier des composés fort mal caractérisés jusqu'ici.

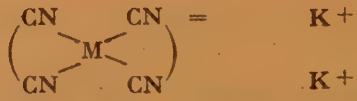
Nous nous sommes efforcés le plus possible au cours de cette étude de faire ressortir les analogies présentées par les métaux de la même famille. Suivant l'ordre logique de la classification périodique, nous avons tout d'abord examiné l'étude de deux métaux de la famille des métaux précieux : le cuivre et l'argent. Dans ces deux cas nous avons constaté la formation d'un cyanure simple monovalent et insoluble, qui s'écrit (si M représente l'ion métallique) : $M_2(CN)_2$. Cette représentation avait d'ailleurs été déjà signalée par F. Gallais (7). Leurs complexes présentent la monovalence pour l'ion métallique « atome central ». Toutefois, tandis que le complexe cuivreux est tétracoordiné celui d'argent n'est que bicoordiné. Ils s'écriront suivant la représentation schématique de la théorie de Werner :



Les cyanures simples sont blancs et la solution des complexes incolore.

Nous avons poursuivi par l'étude de la famille des métaux divalents : zinc cadmium, mercure. Pour tous ces métaux, nous avons constaté la formation d'un cyanure simple divalent de la forme (M représentant l'ion métallique) $M(CN)_2$. La solubilité de ce cyanure simple augmente en allant du zinc au mercure. Le cyanure de zinc peut-être considéré comme insoluble, tandis que celui de cadmium est partiellement soluble (17 gr. par litres à 20°C) et celui de mercure totalement soluble (seul cyanure de métal lourd réellement soluble dans l'eau). Dans l'ion complexe le métal manifeste la divalence et la

tétracoordinence. L'application de la représentation préconisée par Werner nous conduit au schéma suivant :



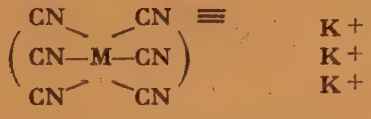
Toutefois on constate que la stabilité de ces complexes diminue en allant du zinc (le plus stable) au mercure. Nous avons vérifié et confirmé les résultats obtenus pour le cadmium et le mercure par l'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet selon la méthode préconisée par P. Job (40). Cela nous a été possible en opérant sur des solutions décinormales car, dans ces deux cas le cyanure simple reste alors dissous.

Ensuite, nous avons abordé l'examen de la famille des métaux du groupe du fer : fer, cobalt, nickel. Nous avons constaté que les sels divalents de ces métaux conduisent à l'obtention d'un cyanure simple divalent que l'on peut représenter (si M tient lieu de l'ion métallique) sous la forme $M(CN)_2$. Tous ces cyanures sont colorés et leur stabilité augmente en allant du fer au nickel. Dans l'ion complexe, le métal conserve aussi cette divalence toutefois on le trouve soit tétracoordiné soit hexacoordiné. La stabilité du complexe tétracoordiné va croissant en se déplaçant vers le nickel. Le fer toutefois ne présente pas un tel complexe. On pourra l'écrire selon la systématique de Werner (si m représente soit le cobalt soit le nickel).

Par contre la stabilité du complexe hexacoordiné décroît en allant du fer vers le nickel. La théorie de Werner nous conduit à la représentation suivante :

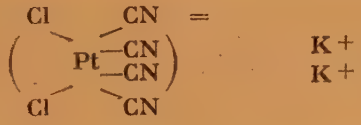
La solution de tous ces complexes est aussi colorée. Nous avons étudié, pour le cas du nickel, la formation des complexes tétra et hexacoordinés au moyen de leurs spectres d'absorption dans le visible ; les résultats de cette étude ont confirmé pleinement ceux déjà obtenus par nos mesures calorimétriques et potentiométriques.

Un groupe homogène est fourni par les sels de chrome et fer trivalent. Dans ces deux cas, on constate nettement la formation d'un cyanure simple trivalent de la forme (si M représente le métal) $M(CN)_3$. Ce cyanure simple dans les deux cas se redissout aux environs de 50°C dans une solution de cyanure alcalin pour donner un composé complexe. Au sein de ce complexe le métal manifeste la trivalence et se présente comme hexacoordiné. On peut donc écrire la formule développée suivante :



Les solutions de ces complexes sont colorées.

Enfin nous avons étudié l'action du cyanure de potassium sur le tétrachlorure de platine. Nous n'avons alors caractérisé aucun cyanure simple. Toutefois nous avons mis en évidence la formation en solution d'un complexe mixte de platichlorocyanure de potassium $(PtCl_2(CN)_4)K_2$. Complexe que la théorie de Werner permet de développer de la façon suivante :



Le platine manifeste alors la tétravalence et se trouve être hexacoordiné.

D'autre part, nous avons appliqué notre ensemble de mesures à l'étude de la formation du cyanure d'aluminium et du cyanure de plomb. Nous avons trouvé avec les réserves qui s'imposent pour ces deux corps, les compositions respectives suivantes : $Al(CN)_3$ et $Pb(CN)_2$.

Nous avons aussi tenté d'étudier en solution l'action du cyanure de potassium sur quelques sels métalliques particulièrement hydrolisables (composé de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth). Leurs solutions étant nécessairement très acides nous avons dans ces trois cas uniquement observé la décomposition du cyanure alcalin utilisé, décomposition mise en évidence par la formation d'acide cyanhydrique libre.

Il ressort, toutefois, de nos résultats que les composés cyanés des métaux d'une même famille manifestent une grande homogénéité. Malgré leur grande diversité, l'étude de ces composés pourrait donc se ramener à celle de quelques types particuliers pour chaque groupe métallique. Leurs structures chimiques étant alors semblables au sein d'une même famille, on constate uniquement entre eux des différences de stabilité, d'apparence extérieure et de propriétés physiques.

Vu et approuvé :
Bordeaux, le 26 juin 1926
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. BRUS.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 27 juin 1946
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
A. MARCHAUD.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Dutoit et Grobet *J. Chim. Phys.*, t. 19, p. 324 et 331, 1921.

(2) Mondain-Monval (P.) et Paris (R.). — *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 5, p. 1641, 1938.

(3) Basset (H.) et Corbet (A.S.). — *Ann. Chem. Soc.*, t. 125, p. 1660, 1924.

(4) Pascal (P.), *Traité de chim. minérale*, t. 8, p. 448.

(5) Glasstone (S.), — *J. Chem. Soc.*, p. 702, 1929.

(6) Glasstone (S.). — *J. Chem. Soc.*, p. 690, 1929.

(7) Gallais (F.). — *Bull. Soc. Chim.*, (5), t. 12, p. 657, 1945.

(8) Glasstone (S.). — *J. Chem. Soc.*, p. 1237, 1930.

(9) Joannis. — *C.R.*, t. 92, p. 1417, 1881.
— *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. 26, p. 489, 1882.

(10) Berthelot. — *C.R.*, p. 128, p. 706, 1899.

(11) Joannis. — *C.R.*, t. 93, p. 471, 1881.

(12) Richter. — *Berichte der deutch. Chem. gesel*, t. 15, p. 1489, 1882.

(13) Peters. — *Z. Anorg. Chem.*, t. 77, p. 188.

(14) Scheele. — *Mémoires de chimie de Paris*, (2), 161, 171, 172, 1785.

(15) Brooke. — *Ann. Phil.*, (2), t. 6, p. 42, 1823.
— *Rep. Pharm. Halle*, t. 20, p. 206, 1825.

(16) Des Cloizeaux. — *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. 6, p. 159, 1842.

(17) Clarke. — *Amer. J. Scien. New-Haven*, (3), t. 16, p. 201, 1878.

(18) Sherrill. — *Z. Phys. Chem.*, t. 43, p. 704, 1903.

(19) Pascal (P.). — *Traité de chimie minérale*, t. 9, p. 857.

(20) Delaby (R.) et Gautier (J.A.). — *Analy. Qual. par stilliréaction*, p. 70.

(21) Rammelsberg. — *Ann. der. Chem.*, t. 73, p. 111, 1848.

(22) Pascal (P.). — *Traité de chimie minérale*, t. 10, p. 408.

(23) Grube. — *Z. Electrochem.*, t. 32, p. 561, 1926.

(24) Rossi. — *Gazz. Chim..Ital.*, t. 45, 1915.

(25) Manchot et Herzog. — *Ber.*, t. 33, p. 1742, 1900.

(26) Engler. — *Ber.*, t. 33, p. 1091, 1900.

(27) Rammelsberg. — *Ann.*, t. 42, p. 115, 1837.
(28) Bernouilli et Grether. — *Chém. Z.*, t. 25, p. 436, 1901.
(29) Williams. — *Cyanogène Compounds*, p. 65.
(30) Hofmann et Hoechtlen. — *Ber*, t. 36, p. 1149, 1903.
(31) Gurta. — *J. Chem. Soc.*, t. 117, p. 67, 1920.
(32) Rammelsberg. — *Ann.*, t. 90, p. 35, 1853.
(33) Balard. — *C.R.*, t. 19, p. 909, 1844.
(34) Corbet (A.S.). — *J. Chem. Soc.*, t. 129, p. 3190, 1926.
(35) Samuel (A.). — *J. Chim. Phys*, t. 40, p. 207, 1943.
(37) Pascal (P.). — *Traité de chim. minérale*, t. 10, p. 526,
(37) Van Dyke Cruser et Miller. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 28, p. 1132, 1906.
(38) Wölher et Martin. — *Ber*, t. 42, p. 3959, 1909.
(39) P. Pascal. — *Traité de Chim. minérale*, t. 11, p. 675.
(40) Job (P.). — *Ann. de Chim.*, t. 9, 1928.

2e Thèse :

Propositions données par la Faculté

ABSORBTION LUMINEUSE

(visible et ultra-violet)

EN CHIMIE MINÉRALE

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 11

CHAPITRE I. — APAREILLAGE 18
Appareillage calorimétrique 18
Appareillage pour les mesures de potentiel 23

CHAPITRE II. — FAMILLE DES MÉTAUX PRÉCIEUX 28
Etude des composés du cuivre 28
Etude des composés de l'argent 41

CHAPITRE III. — FAMILLE DES MÉTAUX DIVALENTS 49
Etude des composés du zinc 49
Etude des composés du cadmium 54
Etude des composés du mercure 59

CHAPITRE IV. — L'ALUMINIUM 67

CHAPITRE V. — LE PLOMB 71

CHAPITRE VI. — FAMILLE DES MÉTAUX MÉTALLOIDES (Arsenic, Antimoine, Bismuth) 77

CHAPITRE VII. — FAMILLE DES MÉTAUX FERREUX 79
Etude des composés du fer 79
Etude des composés du cobalt 89
Etude des composés du nickel 95

CHAPITRE VIII. — LE CHROME 105

CHAPITRE IX —LE PLATINE 108

CHAPITRE X. — ETUDE DE QUELQUES SPECTRES D'ABSORPTION 113
Absorption dans l'ultraviolet 113
Absorption dans le visible 115

CONCLUSION 118

BIBLIOGRAPHIE 123

Imp. F. BOISSEAU, Rue du Taur, 34 - TOULOUSE
C.O.L. N° 31.2441 - N° d'impression 13-1946
Dépôt légal, 4e trimestre 1946.